N° d'ordre :
168

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY NOUCHI

1ere Thèse - Contribution à l'étude des transitions triplet-triplet de quelques colorants et hydrocarbures.

2eme Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Juin 1966, devant la Commission d'Examen :

M. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut ... *Président*
M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Institut
M. R. LOCHET, Professeur ..... } *Examinateurs*
Mlle E. LAFFITTE, Professeur .....

1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549617_0004

N° d'ordre :
168

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY NOUCHI

1ere Thèse - **Contribution à l'étude des transitions triplet-triplet de quelques colorants et hydrocarbures.**

2eme Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 16 Juin 1966, devant la Commission d'Examen :

M. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut ... *Président*
M. A PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Institut
M. R. LOCHET, Professeur ..... } *Examinateurs*
M^lle E. LAFFITTE, Professeur .....

1966

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET.....	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT.....	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN.....	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD.....	Botanique
M. GENEVOIS.....	Chimie Biologique -Phys. vég.
M. CAU.....	Physique expérimentale
M. BRUS.....	Chimie
M. AVEL.....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET.....	Physique générale
M. ROGER.....	Mécanique rationnelle
M. WEILL.....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY.....	Mathématiques générales
M. LAFON.....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL.....	Biologie animale
M. SERVANT.....	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY.....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT.....	Chimie Physique
M. SCHOELLER.....	Géologie
M. DAVID.....	Biologie végétale
M. COLMEZ.....	Méthodes mathématiques de la Physique
M. CAMBAR.....	Biologie animale
M. VIGNEAUX.....	Géologie

M. PANOUSE.....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON...	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT.....	Astronomie
M. CHASTEL.....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER.....	Chimie minérale
M. ALLARD.....	Chimie
M. CREAC'H.....	Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE.....	Mécanique physique
M. PATY.....	Chimie
M. BORDES.....	Préhistoire
M. SECHET.....	Botanique
M. LAFARGUE.....	Physique - C.S.U. de PAU
M. BAGANAS.....	Mathématiques
M. VALENTIN.	Radioélectricité
M. ENNOUCHI.....	Géologie (détaché à la Faculté des des Sciences du Maroc)
M. EYME.....	Botanique
M. FRAINNET.....	Chimie organique
M. RUAMPS.....	Physique électronique
M. DESCHAMPS.....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. HOARAU.....	Chimie physique
M. LALANDE.....	Chimie appliquée
M. MARCHAND.....	Chimie
M. GOTTIS.....	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU.....	Chimie
M. CLASTRE.....	Cristallographie physique
M. BLONDEL.....	Mathématiques
M. SOURISSEAU.....	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER	Physique- C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET.....	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle LAFFITTE.....	Physique M.G.P.
M. ROCH.....	Physique
M. LOCHET.....	Physique
M. VALADE.....	Chimie Organique
M. VINDT.....	Biologie végétale
M. REGNIER.....	Mathématiques
M. DESTRIAU.....	Chimie
M. PETIT.....	Physique corpusculaire
M. CLIN.....	Géologie
M. BARAUD.....	Chimie biologique
M. EMBERGER.....	Géologie
M. CARDO.....	Psychophysiologie
M. SI MO NOFF.....	Chimie physique
M. BOTHOREL.....	Chimie
M. CHARRU.....	Physique M.P.C.
M. LASCOMBE.....	Chimie
M. N...	Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire - M. DE PUYMALY

Maître de conférences associé - M. TRAN TRONG

Maîtres de Conférences -

M. BONASTRE.....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. RIMPAULT.....	Physique théorique
M. BARETS.....	Biologie animale
M. GROMB.....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. BELLON.....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. HARDY.....	Chimie minérale
M. BERTHE.....	Mathématiques - C.S.U. de PAU -
Mme VINH MAU.....	Physique théorique
M. BOUSSEAU.....	Physique

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M. PINEAU.....	Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. DUBOST.....	Physique - C.S.U. de PAU
M. DUPUY.....	Physique - C.S.U. de PAU
M. MENNRATH.....	Physique
M. LEVEQUE.....	Géologie approfondie
M. ANDRE.....	Biologie générale
Mlle DUTRIEU.....	Physiologie animale
Mme PETIT.....	Physique
M. RAULT.....	Chimie minérale
M. BOUAS-LAURENT.....	Chimie organique
Mme LEHMANN.....	Calcul des probabilités
M. LEHMANN.....	Mathématiques
M. MATTENET.....	Mathématiques (C.S.U. de PAU)

Conseiller Administratif - M. LLORENS

A

Monsieur le Professeur A. ROUSSET

Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A mes Parents

A ma Femme

A mes Enfants

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire d'Optique Moléculaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Membre Correspondant de l'Institut.

Je dois à Monsieur le Professeur ROUSSET, qui m'a constamment guidé et encouragé, d'avoir pu mener à bien ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance et toute ma gratitude.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je n'oublie pas que son enseignement au Centre d'Etudes Supérieures Scientifiques de Rabat a été à l'origine de mon orientation vers la Recherche.

Au cours de ma thèse de Troisième Cycle, Mademoiselle E. LAFFITTE ne m'a ménagé ni ses conseils, ni ses encouragements. Cette initiation dans le domaine des colorants m'a été par la suite, d'un grand secours. Je lui adresse mes remerciements les plus sincères.

Les conseils de Monsieur le Professeur R. LOCHET, et son efficace collaboration sur le plan technique a énormément facilité mes travaux. Je lui en exprime ici mes plus sincères remerciements.

Je remercie les différents chercheurs du Laboratoire qui se sont intéressés au développement de mes travaux et dont les conseils et les encouragements m'ont été précieux. Je n'oublie pas les longues et fructueuses discussions avec mon ami P. LOUSTAUNEAU.

J'ai été très sensible au dévouement et à la franche cordialité du personnel technique et je veux ici les remercier tous de tout coeur.

C'est grâce à l'allocation d'Attaché de Recherche du C.N.R.S. que j'ai pu me consacrer entièrement à ces travaux de recherches et les mener à leur terme. Je remercie mon parrain, Monsieur le Professeur PESTEIL et les membres de la Commission d'Optique qui ont suivi mes recherches et les ont encouragées.

PREMIERE THESE

==========

CONTRIBUTION A L'ETUDE

des

TRANSITIONS TRIPLET-TRIPLET

de

QUELQUES COLORANTS ET HYDROCARBURES

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I ETAT TRIPLET	
Accumulation des molécules dans l'état triplet...	3
CHAPITRE II MONTAGES ET TECHNIQUES	
I Généralités	9
II Solvants - Echantillons	11
III Excitation	15
IV Montages expérimentaux	15
A) Colorants : domaine des radiations visibles	15
B) Colorants : domaine des radiations rouge et proche infrarouge	16
C) Composés aromatiques	19
Bibliographie	22
CHAPITRE III COLORANTS	
I Résultats expérimentaux	23
II Interprétation	
A) Le modèle métallique	28
B) Transitions $S^* \leftarrow S$	30
C) Transitions $T^* \leftarrow T$	33
III Vérifications expérimentales	
A) Fluorescéine	36
B) Orangé d'acridine	37
C) Trypaflavine et jaune d'acridine	39
D) Benzoflavine et Proflavine	39
IV Conclusion	43
Bibliographie	44

.../...

Pages

CHAPITRE IV COMPOSES AROMATIQUES

I Résultats expérimentaux

A) Travaux précédents 46

B) Notre étude 48

Benzène 50

Naphtalène 51

Anthracène 54

Naphtacène et Pentacène 54

Phénanthrène et Chrysène 56

Triphénylène 58

1-2 Benzanthracène 61

dérivés du naphtalène 62

Diphényle- Fluorène - Carbazole 64

II Interprétations 66

A) Le modèle de l'électron libre de PLATT 67

B) Le modèle de PLATT - application aux transitions $T^* \leftarrow T$

III Vérifications expérimentales

Benzène 77

Naphtalène 79

Anthracène 82

Naphtacène 84

Pentacène - Phénanthrène 85

Chrysène 86

Triphénylène 87

1-2 Benzanthracène 88

Diphényle - Fluorène 89

IV Conclusion 90

Bibliographie 92

RESUME ET CONCLUSION 95

INTRODUCTION

C'est en 1941 que LEWIS et ses collaborateurs montrèrent qu'on pouvait observer le spectre d'absorption d'une molécule portée dans l'état triplet le plus bas.

PORTER et ses collaborateurs (1953-1962) ont utilisé la "méthode des flashs" pour étudier les transitions triplet-triplet. Quoique de nombreux chercheurs aient étendu cette technique au domaine de la photochimie, aucun d'eux ne s'est intéressé à l'ensemble des niveaux triplets excités. C'est pourquoi nous avons repris les recherches d'absorption triplet-triplet dans le domaine du visible et du proche ultra-violet.

Comme la fluorescence $T^* \rightarrow T$, transition inverse de l'absorption triplet-triplet, n'a jamais été observée dans le domaine visible, nous avons pensé que la connaissance de ces états triplets excités, limitée au visible, était insuffisante et qu'il devait exister des niveaux excités d'énergie très voisine de celle de l'état triplet le plus bas. Nous avons donc étendu nos mesures au domaine du rouge et de l'infrarouge, tant dans le domaine des colorants que dans celui des hydrocarbures.

Les connaissances théoriques sur les niveaux triplets étant fragmentaires pour les hydrocarbures et inexistantes en ce qui concerne les colorants, nous avons ensuite essayé d'interpréter nos résultats expérimentaux en nous inspirant des résultats obtenus dans le calcul des niveaux singulets par le modèle de l'électron libre (modèle métallique dans le cas des colorants ou modèle du rotateur plan de PLATT dans le cas des hydrocarbures).

Nous commencerons par un bref rappel des connaissances sur l'état triplet. Nous décrirons ensuite, dans un second chapitre, les trois montages que nous avons réalisés et qui nous ont permis d'obtenir les

spectres d'absorption des molécules dans leur état triplet le plus bas.

Dans les deux chapitres suivants, nous avons réuni, pour chaque type de molécules, la théorie, les résultats expérimentaux et leurs confrontations.

CHAPITRE I

ACCUMULATION DES MOLECULES DANS L'ETAT TRIPLET

Dans la plupart des molécules à l'état normal, les électrons sont couplés deux par deux dans chaque orbitale. Comme les nombres quantiques qui fixent leur configuration spatiale sont les mêmes, ils ne peuvent différer que par le signe de leur spin (principe de PAULI). Le spin total est donc nul : il en résulte que la multiplicité du niveau est égale à un (état singulet, S).

Si par absorption d'une radiation lumineuse, l'un des électrons couplés, est porté sur une autre orbitale d'un niveau d'énergie différent, les nombres quantiques des deux électrons ne sont plus identiques et aucune restriction n'est imposée aux signes des spins des électrons ; on peut donc envisager deux possibilités : spins opposés ou spins parallèles. Dans le premier cas le spin total est nul, l'état excité est un état singulet (S^*). Dans le deuxième cas, le spin total est égal à l'unité ; la multiplicité de l'état excité est égale à trois : c'est un état triplement dégénéré*. Ainsi, à chaque

---

* Cette dégénérescence peut être levée par un champ magnétique extérieur. Cependant, même en l'absence de champ extérieur, la dégénérescence est déjà levée par l'effet de l'interaction magnétique dipole-dipole qui existe entre le moment des électrons de même spin ("Interaction spin-spin") mais la différence d'énergie entre chacun des trois niveaux est très faible, de l'ordre de 0,10 cm^{-1}. Dans une expérience qui porte sur un grand nombre de molécules ces niveaux sont également peuplés, et comme dans le cas des solutions que nous étudions en spectroscopie ultraviolette et visible il n'est pas possible de séparer des raies individuelles correspondant aux trois transitions possibles, nous traiterons cet ensemble des trois niveaux comme un niveau unique.

état excité S^* de la molécule, correspondra un état triplet T^*. L'énergie du niveau triplet est toujours inférieure à celle du singulet correspondant : en effet, la règle de HUND montre que si deux configurations, triplet ou singulet, sont toutes les deux possibles, le niveau triplet sera de plus basse énergie que le niveau singulet correspondant.

Les niveaux électroniques sont représentés par des droites horizontales en traits forts (fig. I, 1), les traits fins, au-dessus de ces niveaux électroniques, correspondent aux niveaux d'énergie vibrationnelle. Les niveaux de rotation n'interviennent pas dans les états condensés que nous étudions. Pour plus de clarté, les niveaux triplets sont séparés et placés à droite des niveaux singulets.

Si les énergies des niveaux T_2 et T_1 sont toujours respectivement inférieures à celles des niveaux S_2^* et S_1^*, par contre le niveau T_2 peut avoir une énergie inférieure à celle de T_1. C'est pourquoi, dans la suite de ce mémoire nous désignerons par T le niveau triplet le plus bas, sans faire d'hypothèses sur l'état singulet correspondant.

Si par absorption d'une radiation lumineuse on porte une molécule dans l'état excité, on sait qu'il s'agit d'un état singulet. On peut en donner une explication très simple en invoquant la règle de la conservation du moment angulaire de spin des électrons, analogue à celle de la conservation de l'énergie. C'est pourquoi les données expérimentales des états singulets excités S^* sont très nombreuses et leurs interprétations théoriques sont très avancées : énergie et symétrie des états S^*, et corrélativement intensités et polarisation des transitions $S^* \longleftarrow S$. La situation est tout à fait différente en ce qui concerne les états triplets supérieurs et l'on ne possède actuellement que peu de données sur l'énergie et la symétrie des états triplets T^*.

Nous avons vu, plus haut, qu'on ne pouvait atteindre directement les états triplets, à partir du niveau fondamental, la transition $T \longleftarrow S$ étant interdite. C'est pourquoi, pour étudier les états T^*, nous avons utilisé les absorptions triplet-triplet, $T^* \longleftarrow T$, c'est-à-dire les bandes correspondant aux transitions depuis le niveau triplet le plus bas jusqu'aux différents niveaux triplets excités.

La mesure des absorptions triplet-triplet n'est évidemment possible que si l'on peut accumuler les molécules dans leur état triplet le plus bas. Effectivement on peut amener les molécules dans l'état T, par conversion intersystème (figure I-1), à partir de l'état excité S^* le plus bas, qu'on peut atteindre directement par absorption d'une radiation. On peut alors étudier les molécules dans l'état métastable T à cause de la longue durée de vie des molécules dans cet état triplet de plus basse énergie.

Nous allons étudier les conditions favorables pour un peuplement de l'état triplet le plus bas T, évidemment aux dépens de l'état normal S.

Supposons que les molécules soient portées dans un état S^* excité quelconque, (fig. I-1) Ces molécules perdent très rapidement une partie de leur énergie et se retrouvent dans l'état excité S_1^* le plus bas, par un processus de conversion interne, et dont la durée est de 10^{-11} à 10^{-13} seconde. A partir du niveau S_1^*, une partie des molécules se désactive avec émission : c'est le phénomène de fluorescence lié à la transition directe $S_1^* \rightarrow S$. Une autre partie se désactive sans émission, de deux façons différentes ; il peut y avoir une désactivation sans émission qui ramène la molécule dans l'état normal : transition $S^* \rightsquigarrow S$, mais il peut y avoir également un processus de conversion intersystème, qui l'amène dans l'état triplet le plus bas T. La durée du processus de conversion intersystème, qui actuellement fait l'objet de nombreuses études, est de l'ordre de 10^{-6} seconde.

A partir de l'état triplet les molécules peuvent se désactiver avec émission : c'est l'émission $T \rightarrow S$ ("fluorescence de longue durée" de JABLONSKI, phosphorescence β de LEWIS et KASHA.) D'autres molécules de l'état triplet T, peuvent se désactiver aussi sans émission vers l'état fondamental.

On peut également envisager le retour de l'état triplet T vers l'état S_1^*. Cette activation $S^* \leftsquigarrow T$ qui peut s'effectuer à des températures relativement basses, (comme la température ordinaire) si la différence d'énergie des états S^* et T est inférieure à quelques kilocalories est surtout

observée dans le cas des colorants. L'émission $S^* \rightarrow S$ qui en résulte à même composition spectrale que la fluorescence directe $S^* \rightarrow S$ mais elle est retardée : c'est la phosphorescence d'après la définition de J. et F. PERRIN ou phosphorescence ° de LEWIS et KASHA.

On peut également observer une "fluorescence retardée" avec des solutions d'hydrocarbures aromatiques. On l'explique par l'annihilation des énergies électroniques des triplets de deux molécules, qui porte l'une d'elles dans l'état S^* et ramène l'autre dans l'état normal.

Ainsi, tandis que l'état triplet T est peuplé uniquement par le processus de conversion intersystème $S^* \rightarrow T$, les transitions qui le dépeuplent sont multiples : $S^* \rightsquigarrow T$ et $T \rightsquigarrow S$ avec ou sans émission. On n'accumulera les molécules dans l'état T que si ces trois dernières transitions ont une faible probabilité.

Nous avons vu que le retour à l'état S^* sous l'effet de l'agitation thermique ne s'observe à la température ordinaire que pour les colorants ; on supprime cette transition dans tous les cas en opérant à basse température (77°K par exemple).

La désactivation sans émission $T \rightarrow S$ sont également réduites par l'abaissement de la température et la dilution. Un effet important de désactivation sans émission est dû à l'oxygène. C'est pourquoi, si on opère avec des solutions fluides il faut auparavant soigneusement les dégazer. Au contraire, dans les solutions rigidifiées à 77°K, vitreuses ou cristallines, l'effet désactivant des molécules d'oxygène est supprimé.

La désactivation avec émission est d'autant moins probable que la durée de vie de la molécule dans l'état triplet, est plus élevée. Cette durée de vie est comprise entre quelques millièmes de seconde et plusieurs secondes suivant le composé étudié et les conditions expérimentales. Pour obtenir de longues durées de vie, les conditions idéales sont : produits deutéries, basse température, matrices appropriées.

Les conditions qui affaiblissent les probabilités des transitions $S^* \rightsquigarrow T$, $T \rightsquigarrow S$ et $T \rightarrow S$ étant réalisées, il est évident que le peuplement du niveau triplet par la conversion intersystème $S^* \rightarrow T$ sera d'autant plus grand que le niveau S^* sera d'autant plus alimenté. Les sources qui porteront

S_3^*
S_2^*
S_1^*
S
Absorption $S^* \leftarrow S$
Emission $S^* \rightarrow S$
Conversion interne
Conversion intersystème
Emission $T \rightarrow S$
Absorption $T^* \leftarrow T$
Absorption $T \leftarrow S$
T_3
T_2
T_1 (T)
S

Fig. I.1

les molécules à l'état T devront être de grande puissance. Cependant, au fur et à mesure qu'on augmente leur puissance, il faut soigneusement filtrer leur rayonnement pour éviter les destructions photochimiques.

CHAPITRE II

MONTAGES ET TECHNIQUES

I - GENERALITES

La première mesure d'absorption $T^* \leftarrow T$ est dûe à LEWIS et ses collaborateurs [1]. En opérant sur une solution de fluorescéine dans de l'acide borique vitrifié, refroidie à 77°K et irradiée par de la lumière bleue, LEWIS, LIPKIN et MAGEL ont observé d'une part, une diminution importante de l'intensité de la bande d'absorption normale dont le maximum est en 450 mμ et l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption de faible intensité vers 510 et 650 mμ . Ces bandes appartiennent au spectre d'absorption de la molécule de fluorescéine dans l'état phosphorescent. Elles correspondent à des transitions du niveau M vers deux autres niveaux M' et M" de même multiplicité et d'énergie électronique plus élevée (fig. II -1). De la mesure de la diminution de l'intensité de la bande normale ils déduisaient que 80 % des molécules avaient été accumulées dans l'état métastable.

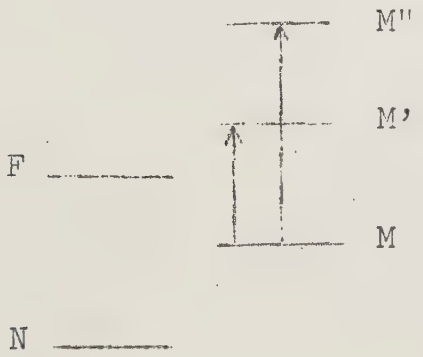


fig.II-1

Lorsque ces résultats furent publiés (1941) LEWIS et ses collaborateurs n'avaient pas encore identifié la nature de cet état métastable. La notion d'état métastable a été introduite dans le schéma de la phosphorescence par J. et F. PERRIN [2] puis par JABLONSKI [3] [4]. Ce n'est qu'en 1944 que LEWIS et KASHA [5] identifièrent cet état métastable

avec l'état triplet le plus bas de la molécule. Une preuve convaincante fut la mesure de la susceptibilité magnétique absolue de la fluorescéine dans son état phosphorescent [6]. Cette valeur en bon accord avec l'hypothèse d'un découplement de 2 spins a été confirmée très récemment [7]. En faveur de l'hypothèse de l'état triplet citons les mesures d'absorption dans la bande interdite $T \leftarrow S$ des dérivés halogénés du naphtalène de Me CLURE (1949) [8] et KASHA [9] et les études de la résonance paramagnétique électronique de molécules à l'état triplet [10] [11].

Depuis 1941, et depuis le début de ce travail, d'autres spectres d'absorption triplet-triplet ($T^* \leftarrow T$) ont été publiés. Le principe des montages utilisés par ces auteurs est représenté par la figure II-2.

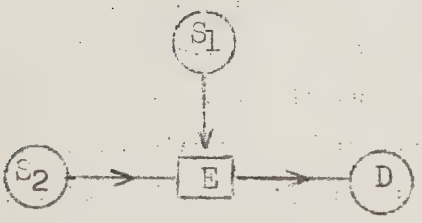


fig.II-2

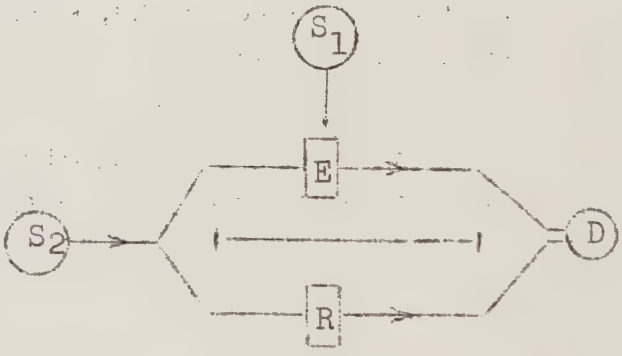


Fig.II-3

Dans tous les cas on trouve une source intense S_1 qui irradie la solution et dont le rôle est d'amener les molécules de soluté (de l'échantillon (E) dans leur état triplet le plus bas et un dispositif conventionnel permettant des mesures d'absorption. En général, c'est l'échantillon E qui détermine le choix des sources.

Dans le cas des colorants, nous avons utilisé un dispositif optique à double faisceau (Fig. II-3). Un montage analogue a été utilisé par GURINOVITCH et PATSKO [12] en 1963 pour étudier les Porphyrines.

Suivant la composition de l'échantillon qu'on place sur le faisceau de référence R, nous pouvons effectuer les mesures suivantes :

1°) Si (R) est le solvant ayant servi à la préparation de la solution (E), on obtient la variation des bandes $S^* \leftarrow S$ et par suite la population de l'état triplet.

2°) Si (R) est un échantillon identique à (E), on obtient directement les bandes $T^* \leftarrow T$, dans tout domaine spectral où ces solutions ne présentent pas de bandes $S^* \leftarrow S$.

3°) Mais on n'obtient que très rarement la conversion dans l'état triplet de la totalité des molécules de soluté, aussi dans le spectre obtenu par la première méthode on trouve à la fois les bandes $S^* \leftarrow S$ et $T^* \leftarrow T$. Lorsqu'on a déterminé au préalable la concentration résiduelle c' des molécules restées dans l'état normal durant l'excitation, on peut prendre pour échantillon de référence une solution de concentration c'. (Dans la pratique, on garde un échantillon de concentration identique à celle de l'échantillon E avant l'excitation, mais on diminue l'épaisseur de l'échantillon de référence R). Dans ces conditions, on obtient en une seule mesure un spectre d'absorption dû uniquement aux molécules dans leur état triplet le plus bas.

En ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques pour des raisons que nous exposerons plus loin, nous avons opéré sur des solutions polycristallines à basse température. Dans ce cas il ne peut être question d'un dispositif à double faisceau.

II - SOLVANTS - ECHANTILLON

Nos montages étant conditionnés par la nature de l'échantillon (E), nous décrirons dans ce qui suit les solvants utilisés et les techniques qui en découlent.

A - COLORANTS

Comme solvant nous avons utilisé en général le plexiglass

et plus rarement l'acide borique.

A_1 - Acide borique

Nous obtenons des lames à faces parallèles, d'épaisseur 1mm en écrasant le mélange liquide entre deux lames de verre préalablement chauffées, et enduites d'huile de silicone I7I. On ne peut les conserver transparentes qu'à l'abri de l'humidité. L'acide borique est un solvant extrêmement rigide ; la durée de vie dans l'état triplet des composés qui y sont incorporés peut atteindre la seconde dès la température ordinaire. Cependant, nous n'avons pu l'adopter pour tous nos colorants car à la température de fusion de l'acide borique certains colorants sont détruits.

A_2 - Plexiglass (Polymétacrylate de méthyle)

Ce solvant, solide dès la température ordinaire avait déjà été utilisé pour des mesures de fluorescence I 13 I. Il est transparent dans le visible et le proche infra-rouge. Sa transparence dans l'ultra-violet varie suivant l'origine du produit commercial, elle diminue très rapidement au-dessous de 3200 Å. Dans le visible et le proche I.R. elle ne varie pas au cours de l'irradiation visible.

a) Préparation des échantillons

Les colorants s'incorporent facilement au plexiglass à la température ordinaire si on part de solutions dans la monochlorhydrine du glycol qui dissout à la fois le plexiglass et les matières colorantes. Nous découpons dans une plaque de plexiglass de 1 cm d'épaisseur des lames rectangulaires de 25 x 30 mm. L'une des faces de ces lames * baigne pendant deux heures, à la température ordinaire, dans une solution de colorant dans la monochlorhydrine du glycol (par la suite nous appellerons cette solution : solution initiale) ; par diffusion la solution s'élève dans le plexiglass. Le séchage de la lame, séparée de la solution, dure quelques jours puis on le

---

* Ces lames ont au préalable séjourné quelques heures dans une étuve à 50°C pour éviter la formation de crevasses I14I.

termine par un séjour de 24 heures dans une étuve de 50°C ; la plus grande partie de la monochlorhydrine s'évapore en abandonnant le colorant à l'état d'absorbat dans une mince couche superficielle. Des mesures de polarisation de la fluorescence ont montré que l'on avait pratiquement dans une couche colorée obtenue de cette façon une solution solide du colorant dans le plexiglass.

Nous ne pouvons prévoir exactement ni l'épaisseur ni la concentration de la couche colorée. Seule est connue avec précision la "concentration initiale". On peut cependant mesurer cette concentration et cette épaisseur moyennes dans la couche colorée définitive.

L'examen au microscope de la coupe transversale d'un échantillon montre que la profondeur de pénétration du colorant qui est liée aux conditions expérimentales se retrouve la même pour tous les échantillons obtenus de la même façon. Elle est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre. De plus elle ne varie sensiblement pas avec la concentration de la solution initiale. Pour un même colorant et une même concentration initiale on retrouve la même densité optique : on en déduit que la concentration moyenne de ces couches est reproductible. Si maintenant d'un échantillon à l'autre on change uniquement la concentration de la solution initiale on constate que la densité optique des échantillons augmente comme cette concentration.

Pour étudier d'une façon plus précise la répartition des molécules de colorant dans la couche colorée, on peut opérer de la façon suivante. La surface de l'échantillon est usée régulièrement jusqu'à disparition complète de la coloration. Des mesures d'épaisseur de l'échantillon, on déduit la diminution Δe de l'épaisseur de la couche colorée. Pour quelques valeurs de Δe on mesure au spectrophotomètre Uvispek la densité optique d pour différentes longueurs d'onde. Pour chacune de ces longueurs d'onde citées, nous avons construit la courbe $d = f(\Delta e)$ (fig. II-4) pour un échantillon de fluorescéine. On voit que lorsque l'usure Δe augmente, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la couche colorée diminue, d décroit linéairement tant que l'usure ne dépasse pas 0,5 mm environ ; ensuite la densité décroit beaucoup plus lentement. La densité étant

proportionnelle au nombre de molécules, nous pouvons conclure approximativement à une répartition uniforme du colorant jusqu'à une profondeur de 0,5 mm environ et a un gradient de répartition dans les dernières zones colorées. Si l'on prolonge les parties linéaires des 4 courbes, elles coupent approximativement l'axe des abscisses en un même point qui correspond à une usure de 0,55 mm et que nous adoptons comme étant l'épaisseur moyenne de la couche colorée.

Si d'autre part, on mesure la densité optique d'une solution de concentration initiale et d'épaisseur 0,55 mm on retrouve la densité optique de l'échantillon. On en conclut que la "concentration initiale" et la concentration moyenne de la couche colorée sont sensiblement égales.

B - COMPOSES AROMATIQUES

Dans le cas des carbures aromatiques SHPOLSKY et ses collaborateurs [16] [17] ont obtenu des spectres d'absorption et de luminescence finement structurés à 77°K en opérant sur des solutions étendues de carbures paraffiniques convenablement choisis. On peut donc espérer affiner la structure des bandes $T^* \leftarrow T$, en opérant sur des solutions cristallisées de carbures à basse température.

Pour une molécule déterminée, nous avons choisi dans chaque cas, le carbure qui conduisait aux émissions $T \rightarrow S$ ou $S^* \rightarrow S$ les plus finement structurées.

A basse température, ces solutions paraffiniques sont fortement diffusantes. Les spectres d'absorption ont été obtenus en analysant la lumière diffusée par de la poudre microcristalline. On retrouve cette méthode dans un mémoire de PIKULIK et GLADCHENKO (1963) [17] [18] relatif à l'étude des bandes $S^* \leftarrow S$ des phtalimides dans des paraffines à basse température.

Les solvants utilisés étaient des produits FLUKA ou PROLABO (R.P.). On vérifie dans chaque cas, que l'irradiation ne modifie pas le spectre diffusé par le solvant cristallisé à 77°K.

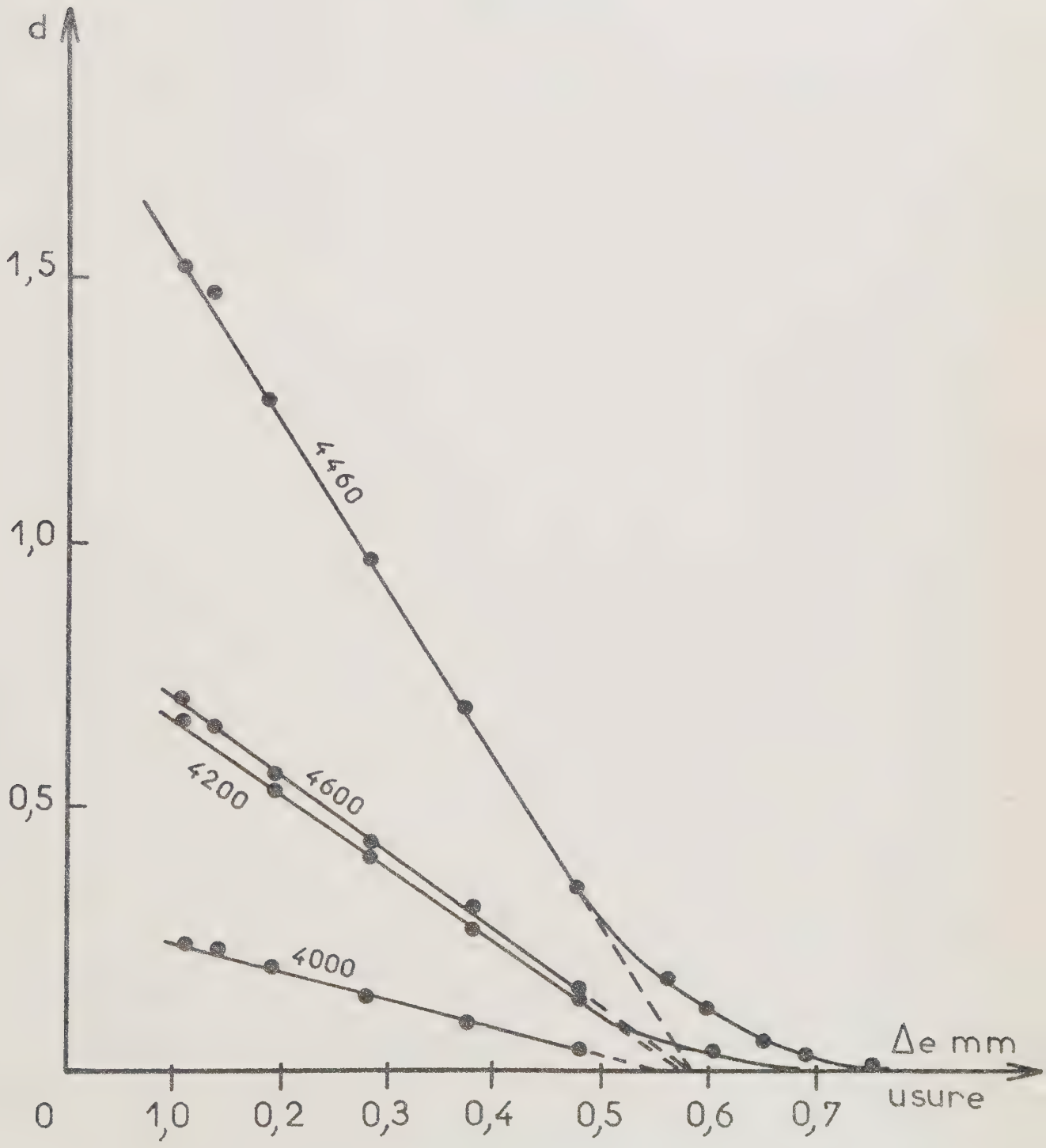


Fig. II.4

III - EXCITATION

Dans tous nos dispositifs expérimentaux, la source d'excitation, qui doit porter les molécules dans l'état triplet le plus bas, est une lampe à vapeur de mercure à très haute pression (Philips S.P 500 watts.), à rayonnement dirigé et refroidie par circulation d'eau. Le filet lumineux est projeté sur la surface de l'échantillon par un système très ouvert de condenseurs.

On peut au moyen de filtres ou de cuves, modifier la composition spectrale de l'excitation. Alors que dans le cas des hydrocarbures on utilise le rayonnement total de la lampe, pour les colorants, au contraire, nous avons supprimé les radiations U.V et I.R. au moyen de cuves de 1 cm d'épaisseur contenant respectivement des solutions aqueuses de nitrite de sodium à 20 % et une solution de chlorure cuivrique à 3 %.

Cette excitation est modulée par un secteur tournant entrainé par un moteur synchrone qui constitue la première partie d'un phosphoroscope type Becquerel.

IV - MONTAGES EXPERIMENTAUX

A - COLORANTS : DOMAINE DES RADIATIONS VISIBLES

Ce montage a fait l'objet d'une description détaillée [19]. Nous en rappelons ici les principales caractéristiques.

Pour les mesures d'absorption nous avons disposé du photomètre Spekker de la firme Hilger. Il est utilisé conjointement avec un spectrographe (Hilger médium à optique de quartz). Cette disposition permet d'étudier en une seule fois l'absorption d'un corps dans un domaine spectral étendu.

La source S_2 (fig. II, 3) est une lampe à ruban de tungstène. Nous avons couramment utilisé des plaques "Super Panchro Lumière", dont la sensibilité reste satisfaisante jusqu'à 6400 Å. Les spectres sont enregistrés ; on en déduit ensuite les courbes d'absorption.

Le cryostat qui doit porter l'échantillon à 77°K a été usiné de telle sorte qu'il puisse s'adapter au photomètre Spekker et permettre ainsi la mesure de l'absorption de cet échantillon soumis à une irradiation.

Pour supprimer la lumière parasite due au faisceau d'excitation, la fente du spectrographe est démasquée lorsque la lampe S.P 500, fortement modulée à la fréquence 100 passe par son minimum d'éclat. Nous avons disposé devant la fente du spectrographe un disque plan percé de dix secteurs équidistants et entraîné par un moteur LIP synchrone tournant à la vitesse de dix tours/seconde. L'utilisation d'un seul disque est possible car seules les radiations visibles excitent l'échantillon et les temps de pose des mesures d'absorption sont courts. On vérifie à chaque expérience que la lumière parasite diffusée n'impressionne pas la plaque photographique pendant des temps de pose beaucoup plus longs que ceux des mesures.

B - COLORANTS : DOMAINE DES RADIATIONS ROUGE ET PROCHE INFRAROUGE

Par suite de la faible dispersion du spectrographe, et de la très faible sensibilité des plaques dans le rouge et le proche infrarouge le montage précédent, ne pouvait nous permettre de rechercher les bandes $T^* \leftarrow T$ dans ce domaine spectral. Nous avons donc réalisé un nouveau montage I20I que nous décrivons ici.

1) Appareil de mesures des absorptions $S^* \leftarrow S$.

Nous avons utilisé un appareil commercial : le spectrophotomètre enregistreur PERKIN-ELMER type 4000 A. dont le domaine d'utilisation s'étend de 200 à 2700 mμ. Deux sources l'une à filament de tungstène, l'autre à hydrogène et deux types de détecteurs, photomultiplicateurs et cellule au sulfure de Plomb sont utilisés pour couvrir ce large domaine de longueur d'onde.

Il est important d'en rappeler le principe avant d'exposer les modifications que nous y avons apportées.

La lumière émise par la source passe à travers un monochromateur double. A la sortie du monochromateur, le faisceau monochromatique est

modulé par un obturateur rotatif (c) puis séparé en deux faisceaux identiques, l'un traversant l'échantillon à étudier, l'autre l'échantillon de référence. A la sortie de ces échantillons, les faisceaux sont respectivement focalisés sur deux récepteurs identiques. Les signaux, proportionnels au flux reçu, sont amplifiés et l'enregistreur peut en donner soit le rapport (fonctionnement en transmission) soit le logarithme de ce rapport (fonctionnement en densité optique). Le modulateur de lumière (c) que nous avons reproduit en 12 (fig. II, 5) est un cylindre percé transversalement et dont l'axe principal est relié à l'axe d'un moteur synchrone 11 tournant à 1500 t/minute.

Les modifications que nous avons apportées à l'appareil sont essentiellement mécaniques et n'affectent que la partie accessible de l'appareil, à savoir les chambres à échantillons supérieure A et inférieure B (fig. II, 5).

Il fallait intercaler entre le monochromteur et le détecteur, les échantillons dans leur cryostat. Il fallait également prévoir le faisceau d'excitation qui porte les molécules dans l'état T et un phosphoroscope qui protège les détecteurs pendant toute la durée de l'excitation.

2) Cryostats

Les cryostats sont des vases DEWAR de dimensions réduites 14 (fig. II, 5) (diamètre intérieur : 24 mm, diamètre extérieur 44 mm, hauteur : 100 mm) et malgré cela, on a du percer les fonds des compartiments des cellules pour les installer convenablement. Dans l'argenture extérieure des DEWAR on a pratiqué des fenêtres diamétrales destinées au passage du faisceau de mesure. L'échantillon, constitué par une lame colorée de plexiglass ou d'acide borique (d'épaisseur maximum 2 mm), est fixé à l'intérieur du DEWAR grâce à un porte échantillon incliné de 30° sur la verticale. Cet échantillon est d'abord refroidi à 77°K en remplissant le Dewar d'azote liquide. Mais à cause des bulles au voisinage de l'échantillon on enregistre les spectres d'absorption dès que le niveau d'azote liquide est en-dessous du faisceau de mesure.

3) Excitation. - Phosphoroscope

Le montage d'excitation est analogue à celui décrit précédemment [19]. Il est fixé verticalement sur le couvercle du compartiment supérieur par l'intermédiaire d'un support métallique. Sur la figure II, 5 on aperçoit ce support 5 qui soutient également le moteur synchrone 1 du phosphoroscope.

La largeur de la trace de l'image de la source S.P. 500 sur l'échantillon étant inférieure à celle du faisceau de mesure, nous limitons ce dernier par des caches, dans les deux compartiments.

Les obturateurs synchrones du phosphoroscope doivent être placés d'une part devant les récepteurs et d'autre part sur le faisceau excitateur ; situés entre les cryostats et les récepteurs ils sont constitués par deux petits cylindres analogues au modulateur de lumière (c) fourni avec l'appareil. Ces cylindres sont montés sur un axe vertical situé dans le prolongement de celui du moteur synchrone 1 . Des joints males-femelles 9 situés au niveau du couvercle supérieur, assurent la liaison entre l'axe du moteur et l'axe des cylindres. La vitesse du moteur étant de 1500 t/minute on cale ces cylindres sur l'axe du moteur de telle sorte qu'ils soient en phase avec le modulateur de lumière 12 , fourni avec l'appareil.

Nous avons vérifié que l'introduction de ces obturateurs tournant dans les compartiments A et B ne modifient pas les mesures d'absorption.

Sur l'axe du moteur, et juste en dessous de la source excitatrice nous avons fixé un secteur tournant à deux ouvertures qui démasquent la S.P. 500 lorsque les récepteurs sont obturés par les cylindres.

La difficulté de ce montage provient des dimensions exiguës des compartiments des cellules. Cependant le problème du phosphoroscope a été convenablement résolu et nous avons supprimé toute diffusion et fluorescence directe $S^* \rightarrow S$ à l'entrée des récepteurs. Mais le phosphoroscope ne permet pas de supprimer la phosphorescence $T \rightarrow S$ (ou phosphorescence β) et pour nos colorants la phosphorescence σ. Sur le récepteur, le flux dû à ces deux luminescences s'ajoute à celui du faisceau de mesure

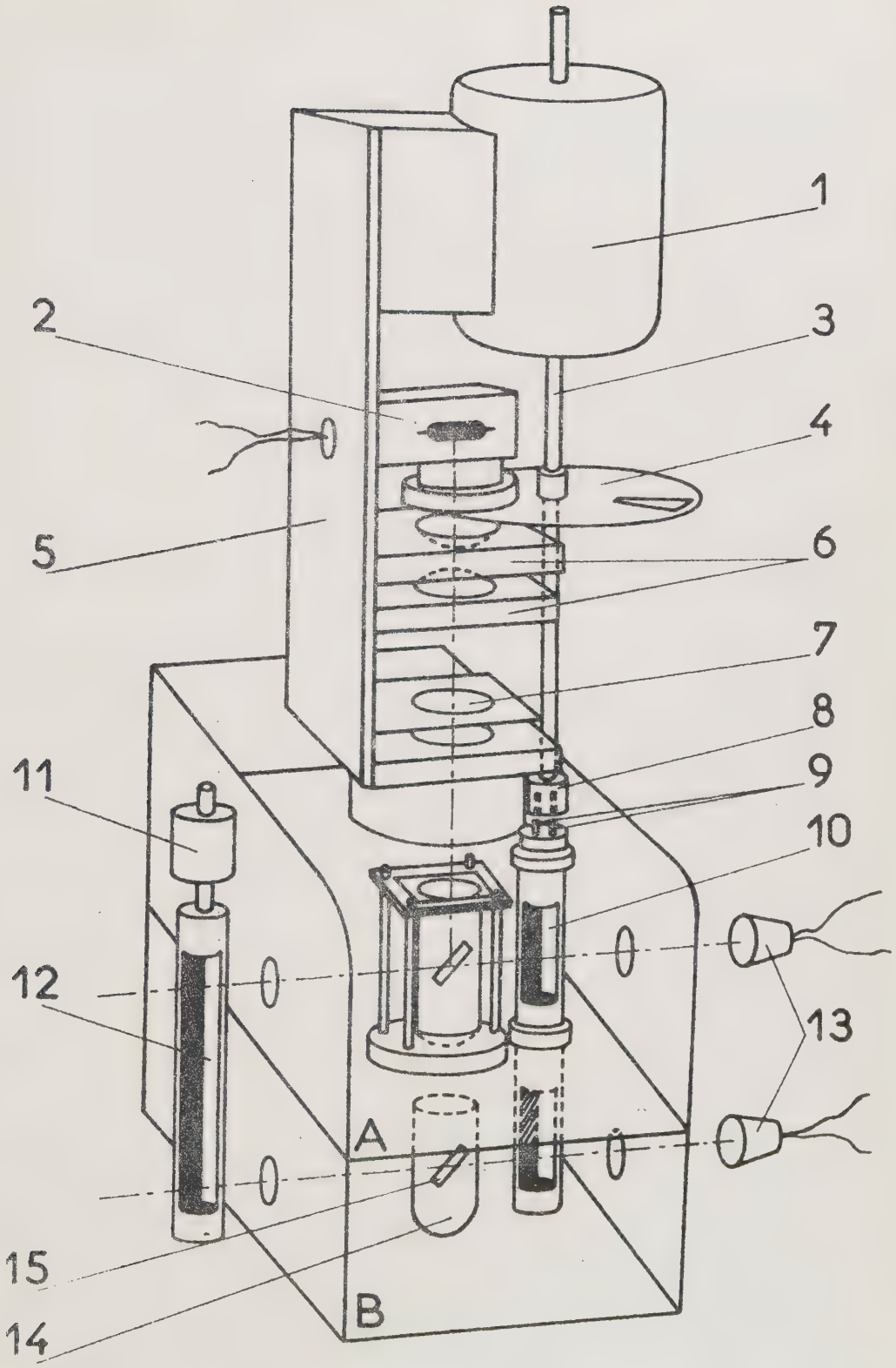


Fig. II.5

monochromatique et diminue la sensibilité des mesures. Il faut s'appliquer à diminuer leur importance devant celle du flux de mesure.

Cette luminescence parasite est située principalement dans le domaine des radiations visibles. Si on cherche les bandes $T^* \leftarrow T$ dans le visible et l'U.V. par suite de l'utilisation des photomultiplicateurs, l'effet perturbateur est important, c'est pourquoi nous n'avons pas repris avec ce montage nos mesures dans ce domaine spectral. Par contre, avec les récepteurs au sulfure de Plomb qui ne sont surtout sensibles que dans le proche infrarouge les mesures furent possibles dans le rouge et le proche infrarouge. La perturbation se traduit par une légère diminution de l'absorption tout le long du spectre, qui ne modifie pas la répartition spectrale des bandes d'absorption. Cependant, dans quelques cas où les phosphorescences sont très intenses et plus proches de l'ultraviolet, non seulement la diminution de l'absorption devient importante mais encore elle varie avec la longueur d'onde. On arrive à supprimer cet effet en interposant entre les cryostats et les obturateurs cylindriques des filtres Kodak Written convenablement choisis, très absorbants dans le visible et transparents dans l'infrarouge.

C - COMPOSES AROMATIQUES (fig. II-6)

1) Mesure des Absorptions

La figure II-6 représente un schéma du montage utilisé [21]. Suivant le domaine spectral de l'absorption on utilise soit une lampe à filament de tungstène à basse tension, soit une lampe à hydrogène HILGER. Cette source S_2 est alors projetée sur l'échantillon E par un miroir sphérique M_3. La lumière diffusée par la surface de la poudre cristalline, réfléchie par le miroir plan M_4 tombe sur le miroir sphérique M_5 grâce auquel on obtient sur la fente F du spectrographe une image de l'échantillon E.

Nous avons utilisé un spectrographe Hilger Médium à optique de quartz ouvert à f/12. Son échelle de longueur d'onde facilite une première recherche des bandes. Nous avons toujours opéré avec une fente de 4/100ème de mm.

Suivant la région spectrale étudiée nous avons utilisé :

- de 2000 à 4500 Å des plaques Kodak B-10
- de 2000 à 5300 Å des plaques Kodak 103 a O
- de 2000 à 6200 Å des plaques Super-Panchro-lumière
- de 2500 à 7000 Å des plaques Kodak 103 a.F.
- de 6000 à 8500 Å des plaques Kodak II.L ou I.N.

Les spectrogrammes ont été obtenus à l'aide d'un microphotomètre JOYCE-LCEBL à double faisceau, linéaire en densité.

2) Cryostat - Solutions.

Nous utilisons un cryostat très simplifié[22] . A la partie supérieure d'un vase DEWAR, au dessus de la surface de l'azote liquide, il existe une couche d'azote gazeux, froid et sec à la température de l'azote liquide. Ainsi tout objet dont la partie supérieure n'émerge pas de cette couche d'azote gazeux, peut être fortement refroidi sans qu'on y observe le phénomène de givrage.

Le porte-échantillon est une tige cylindrique en dural, évidée à sa partie supérieure pour recevoir la solution (1/10 de c.c environ) et suspendue au moyen d'une tige horizontale, qui le traverse. On élève le vase DEWAR verticalement pour refroidir le porte-échantillon. Ainsi le bas de la cellule est toujours dans l'azote liquide tandis que l'échantillon même s'il baigne dans l'azote gazeux sec, reste à une température très voisine de 77°K. On peut faire varier la température en abaissant le niveau d'azote liquide.

La solution peut être refroidie de deux façons : on peut obtenir un refroidissement lent en élevant lentement le DEWAR, et un refroidissement rapide en projetant la solution goutte après goutte sur le porte-échantillon préalablement refroidi. Le mode de refroidissement joue un rôle important dans nos études ; c'est ainsi que pour de très faibles concentrations, dans le cas d'un refroidissement lent, nous n'avons pratiquement pas observé de spectres de luminescence ou d'absorption. Au cours

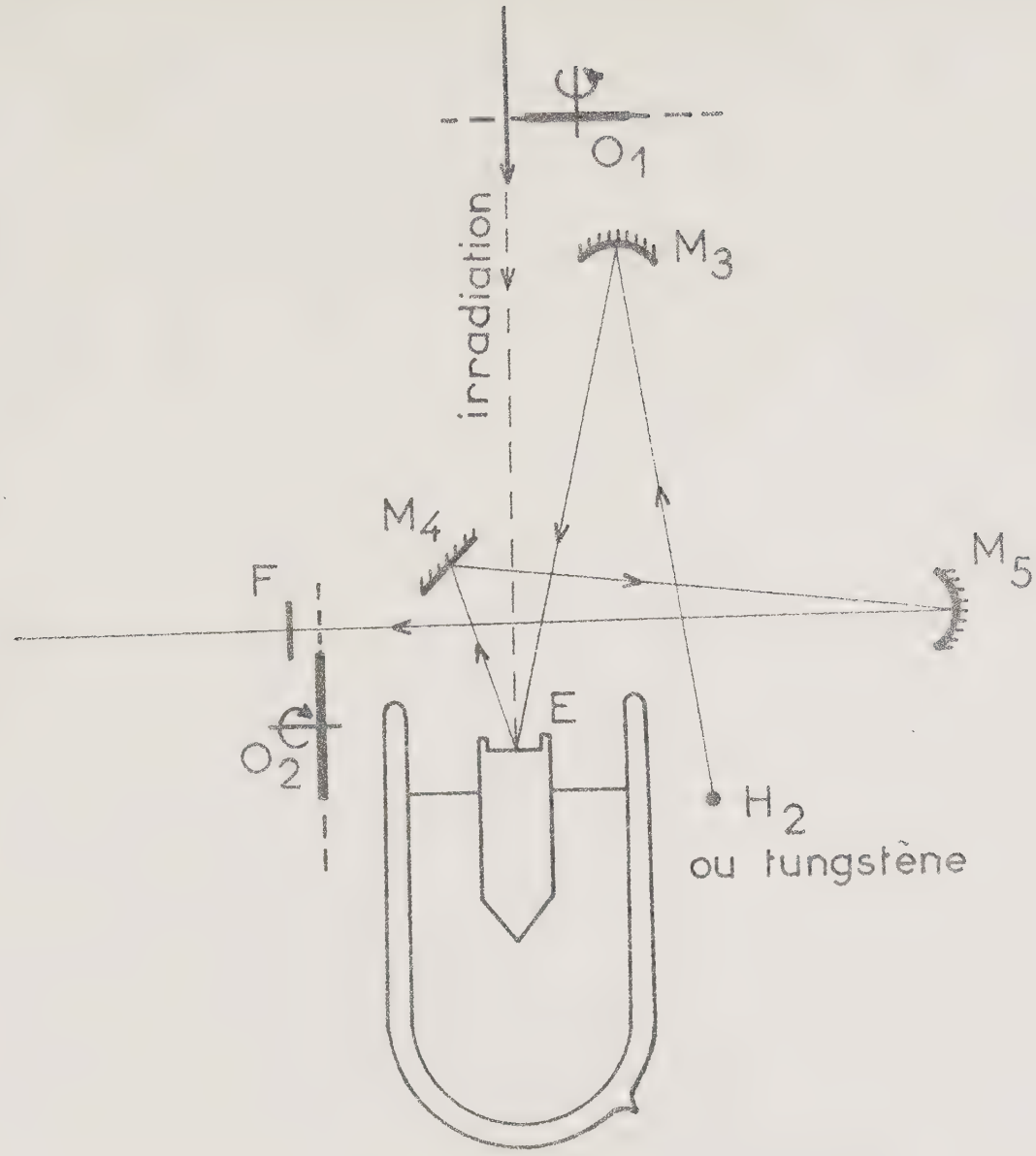


Fig. II.6

de ce refroidissement, la solubilité diminuant, le soluté a précipité au fond de la cellule, de sorte que, dans les microcristaux voisins de la surface, la concentration est pratiquement nulle. Avec des concentrations trop fortes, on peut observer l'éjection de microcristaux de soluté à la surface de l'échantillon. Les spectres d'absorption et de luminescences de ces cristallites peuvent être très différents de ceux de la solution I23I I24I.

Remarquons que ce cryostat permet de s'affranchir de toute fenêtre d'entrée ou de sortie des faisceaux, d'où une extrême simplification du point de vue technique.

3) Excitation * - Phosphoroscope.

La lampe S.P. 500 est projetée en vraie grandeur sur le diaphragme O_1 par un miroir sphérique ; puis on projette l'image du diaphragme O_1 sur l'échantillon E. Pour supprimer la lumière parasite (spectre du Hg et fluorescence), on réalise un véritable phosphoroscope. Un secteur tournant à 4 ouvertures, dans le plan du diaphragme, module la lumière d'excitation à 100 éclairs par seconde. Par un calage convenable on fait coïncider les éclairs avec les maxima d'intensité de la S.P. 500. Grâce à un flexible à faible tension élastique, le moteur synchrone entraîne un second secteur à 4 ouvertures placé devant la fente du spectrographe. On cale ce second disque de façon que l'excitation par le S.P. 500 soit supprimée lorsque la fente du spectrographe est découverte.

Remarquons que si l'on supprime la source S_2, on observe l'émission T ⟶ S de l'échantillon.

L'avantage essentiel de ce montage est l'utilisation d'une très faible quantité de produit . De plus, les molécules dont on mesure l'absorption se trouvent sur une très petite aire, à la surface de l'échantillon gelé, et par conséquent, l'excitation concentrée sur cette aire

---

* Le système d'excitation nous a été obligeamment prêté par M. MARTINEZ Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

aura son maximum d'efficacité ; on obtient donc une grande sensibilité pour une faible quantité de produits (autant soluté que solvant) dans la recherche des bandes $T^* \leftarrow T$.

Cependant, étant donné le rôle principal joué par la surface de l'échantillon, on peut faire apparaître de nouveaux phénomènes dûs aux impuretés ou aux cristaux éjectés en surface.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

(1) LEWIS G.N.- LIPKIN D. - MAGEL T. J. of. Am. Chem. Soc. 63, 1941. 3005.

(2) PERRIN F. Thèses Paris 1929.

(3) JABLONSKI A. Nature 131, 1933. 839.

(4) JABLONSKI A. Zeit.f. Phys. 94, 1935. 38.

(5) LEWIS G.N.- KASHA M. J. of. Amer. Chem. Soc. 66, 1944. 2100.

(6) LEWIS G.N.- CALVIN M.- KASHA M. J. of. Chem. Phys. 17, 1949.804

(7) LESCLAUX R. Thèse Troisième Cycle, Bordeaux 1965.

(8) Mc. CLURE D.S. J. of. Chem. Phys. 22, 1954. 155.

(9) KASHA M. J. of. Chem. Phys. 20, 1952. 71.

(10) HUTCHINSON C.A.- MANGUM B.W. J. Of. Chem. Phys. 29, 1958.952.

(11) VAN DER WAALS J.H.- de GROOT M.S. Molecular Phys. 2, 1959. 333.

(12) GURINOVICH G.P.- PATSKO A.I. Bull. Acad. Sc. URSS 27, 1963.767.

(13) LAFFITTE E. Thèses Paris 1954.

(14) LOCHET R.- ROUZAUD M. J. de Phys. 11, 1949. 41 S.

(15) SHPOLSKY E.V. Opt. Spectros. 4 1958. 620.

(16) SHPOLSKY E.V. Soviet. Phys. Uspecki. 80, 1963. 255.

(17) PIKULIK L.G.- GLADCHENKO L.F. Izv. Akad. Nauk. B. S.S.R. I, 1963. 52.

(18) PIKULIK L.G.- GLADCHENKO L.F. Bull. Acad. Sc. U.R.S.S. 27, 1963. 756.

(19) NOUCHI G. Thèse 3ème cycle Bordeaux 1958.

(20) LOCHET R.- NOUCHI G. Comptes-rendus 260 1965. 1897

(21) LOCHET R.-NOUCHI G. J. Phys. Rad. 24, 1963, 765.

(22) LOCHET R.- ROUSSET A. J. Phys. Rad. 21, 1960. 102 S.

(23) DUPUY F. ROUSSET Y. Comptes rendus 261, 1965, 3075.

(24) LOUSTAUNEAU P.- NOUCHI G. Comptes rendus 261, 1965. 4693.

CHAPITRE III

COLORANTS

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons recherché les bandes $T^* \leftarrow T$ de quelques colorants dont les formules sont indiquées sur la figure III, 1. Deux d'entre eux appartiennent au groupe du Xanthène : fluorescéine et Rhodamine B. Les autres sont des dérivés de l'acridine. La luminescence de leurs solutions rigides dans le plexiglass a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire [1] à [5].

Nos mesures se rapportent à l'intervalle spectral 4000 - 20.000 Å grâce à l'emploi de deux des montages décrits précédemment. Nous opérons avec des solutions solides dans le plexiglass, dont la concentration est comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} m/l. Quoique l'emploi du plexiglass comme solvant ne permette pas une gamme très étendue de concentrations, une étude systématique pour l'ensemble de nos colorants [6] nous a montré, en bon accord avec les mesures de ZANKER et MIETHKE [7] sur l'orangé d'acridine, que c'est avec les échantillons de plus faibles concentrations qu'on accumule le plus grand pourcentage de molécules dans l'état triplet.

Rendement en triplet et coefficient d'extinction moléculaire.

Lorsqu'on excite un colorant par les radiations de sa bande visible $S^* \leftarrow S$, le maximum de cette bande visible est abaissé. Cette diminution dépend de l'intensité et de la durée de l'illumination ; de sa mesure on peut déduire le pourcentage de molécules se trouvant à l'état triplet à l'instant où la mesure est effectuée. Si lorsque l'échantillon est irradié, la densité de la bande visible $S^* \leftarrow S$ passe de d_o à d_1, on pose que le pourcentage de molécules triplet est donné par $\rho_T = \frac{d_0 - d_1}{d_0} \times 100$

Ceci suppose que les molécules ne sont pas détruites par photolyse, et qu'aucune bande $T^* \leftarrow T$ ne coïncide avec le maximum de la bande $S^* \leftarrow S$ considérée.

Les résultats de nos mesures de ρ_T sont reportés dans le tableau III-1.

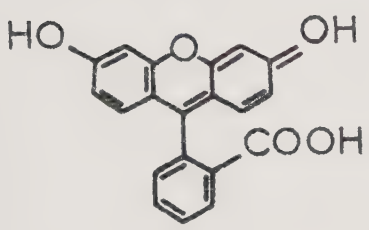
TABLEAU III-1

Colorant	Fluorescéine	Rhodamine B	Orangé d'Acridine	Trypaflavine	Jaune d'Acridine
Concentration en $g/cm^3 \times 10^4$	0,6	1,0	0,8	0,7	0,6
ρ_T	65 ± 5	10 ± 7	65 ± 8	17 ± 7	30 ± 4

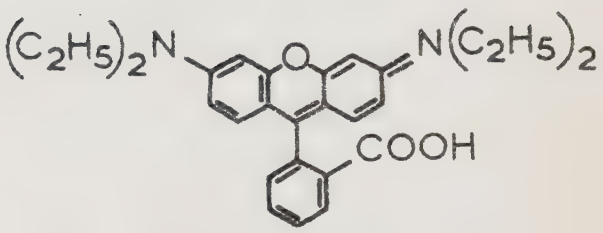
Pour un échantillon de concentration initiale c, à partir de la valeur de ρ_T et de la densité optique d_T mesurée au maximum λ_M d'une bande d'absorption triplet- triplet, on déduit le coefficient d'extinction ε_T par la relation :

$$d_T = \varepsilon_T \times \ell \times c \times \rho_T$$

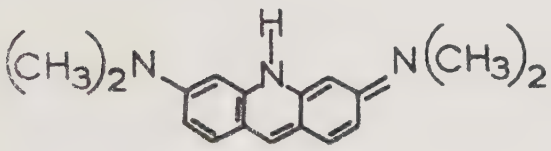
Fluorescéine



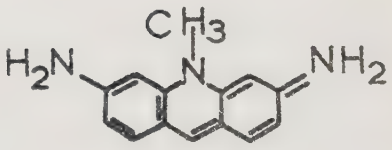
Rhodamine B



Orangé d'acridine



Trypaflavine



Jaune d'acridine

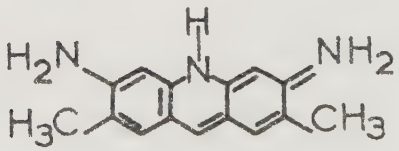


Fig. III . 1

" ℓ " étant l'épaisseur de la couche colorée. Ceci suppose que l'absorption $S^* \leftarrow S$ est nulle pour la longueur d'onde λ_M. Pour chaque colorant, nous avons calculé de cette façon les coefficients ε_T de la bande $T^* \leftarrow T$ la plus intense. Nous avons trouvé des valeurs voisines de 16.000. Cependant, étant données les erreurs possibles sur ℓ et c, inhérentes à la fabrication de nos échantillons, nous ne donnons cette valeur de ε_T qu'à 20 % près.

Schémas énergétiques. Tableaux des longueurs d'onde observées

Pour les quatre colorants étudiés, nous reportons nos résultats expérimentaux sous formes de schémas énergétiques (III-1, 2, 3 et 4) et sous forme de tableaux (III-4, 5 et 6).

Sur la partie gauche des schémas énergétiques, nous indiquons la position des niveaux singulets excités. L'énergie du premier niveau singulet excité est déduitede nos mesures d'absorption du colorant en solution solide dans le plexiglass à basse température. Pour les autres niveaux singulets excités, nous avons utilisé des solutions dans la monochlorhydrine du glycol à la température ordinaire.

Sur la partie droite des schémas, nous donnons la position des niveaux triplets excités, en indiquant les intensités relatives des différentes bandes $T^* \leftarrow T$ que nous avons observées. Pour le niveau triplet le plus bas,nous avons adopté la valeur en cm^{-1} de la fréquence de la bande de phosphorescence de plus courte longueur d'onde I4I.

Sur les tableaux (III, 4, 5, 6) placés après l'interprétation théorique on trouvera les valeurs des longueurs d'onde exprimées en $m\mu$, des bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$ que nous avons observées. Etant donnée la largeur de ces bandes l'indécision sur la position du maximum peut varier entre 5 et 50 $\mathring{A}$ suivant les cas.

Dans le cas de la Rhodamine B, quoiqu'on observe la phosphorescence, nous n'avons pas obtenu de bandes $T^* \leftarrow T$. Ceci pourrait

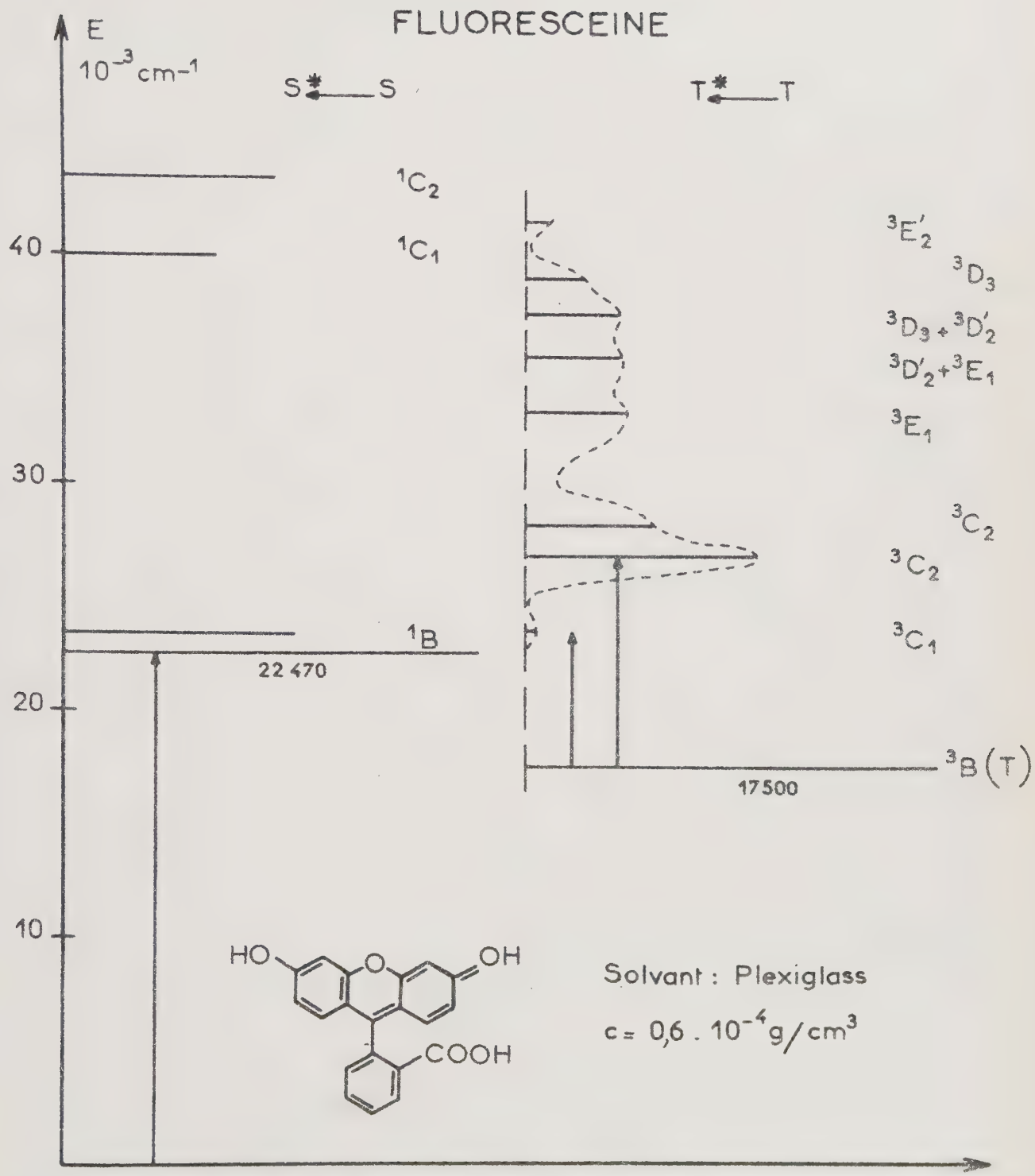
s'expliquer d'une part, par la faible valeur de ϕ_T (tableau III 1) et d'autre part, par un coefficient ε_T très inférieur à celui des autres colorants.

Parmi les colorants que nous avons étudiés, deux ont déjà fait l'objet d'études d'absorption $T^* \leftarrow T$.

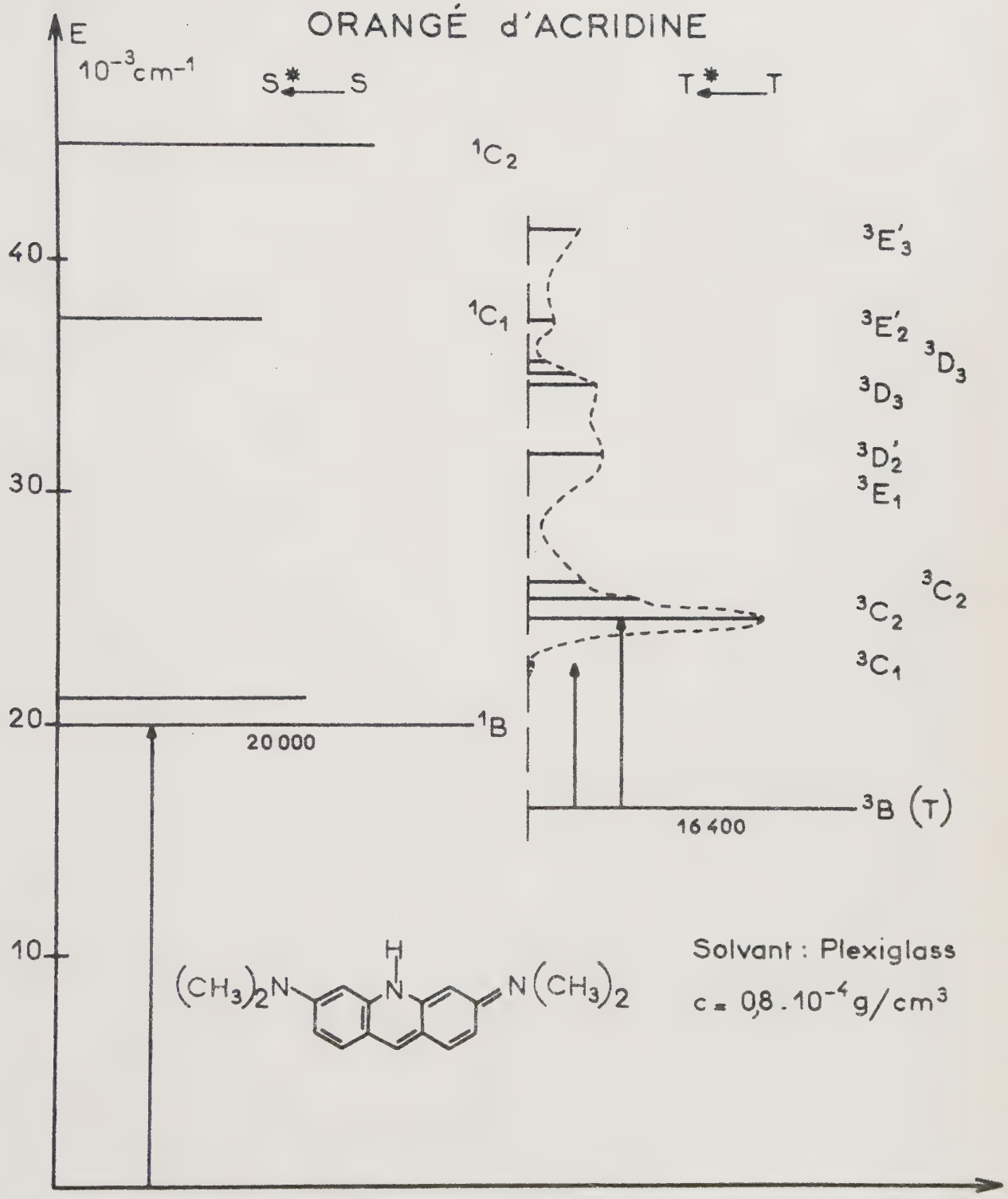
En ce qui concerne la fluorescéine, nous avons rappelé plus haut l'expérience fondamentale de LEWIS et ses collaborateurs. I8I. Cette mesure a été reprise par LEVSHIN et LAKTIONOV I9I. Par la méthode des flashs LINDQUIST I10I I11I a étudié l'influence du pH sur les bandes $T^* \leftarrow T$. ZANKER et PIETHKE I7I I12I ont mesuré l'absorption $T^* \leftarrow T$ à 77°K de solutions de fluorescéine et d'orangé d'acridine, dans le mélange éther-éthanol acidifié. On trouvera également dans les mémoires de ces auteurs l'absorption $T^* \leftarrow T$ de deux colorants dérivés de l'acridine : la Proflavine et la Benzoflavine.

A partir du déclin des courbes d'absorption $T^* \leftarrow T$ de l'orangé d'acridine, LIM et SWENSON I13I ont mesuré la durée de vie de ce colorant dans l'état triplet.

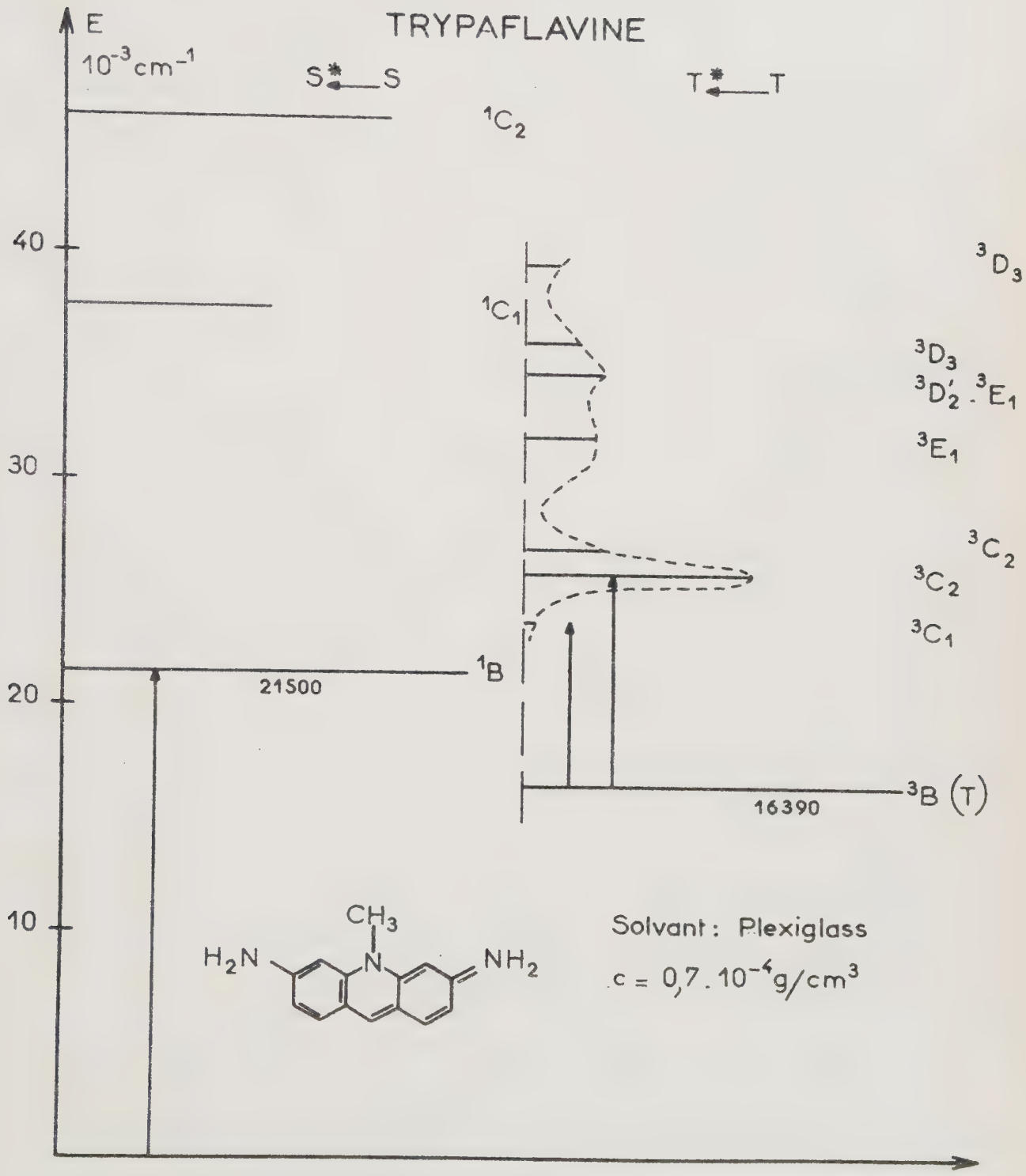
Les résultats que nous avons obtenus, concordent bien en première approximation avec ceux des auteurs que nous venons de citer. Cependant aucun de ces auteurs n'avait donné une interprétation théorique et une classification des états triplets excités. C'est ce que nous nous proposons de faire ici.


FLUORESCEINE
E
10^{-3} cm^{-1}
S* — S
T* — T
$^1C_2$
$^1C_1$
^1B
22 470
$^3E'_2$
$^3D_3$
$^3D_3 + {}^3D'_2$
$^3D'_2 + {}^3E_1$
$^3E_1$
$^3C_2$
$^3C_2$
$^3C_1$
$^3B(T)$
17500
40
30
20
10
HO
O
OH
COOH
Solvant : Plexiglass
c = 0,6 . 10^{-4} g/cm^3

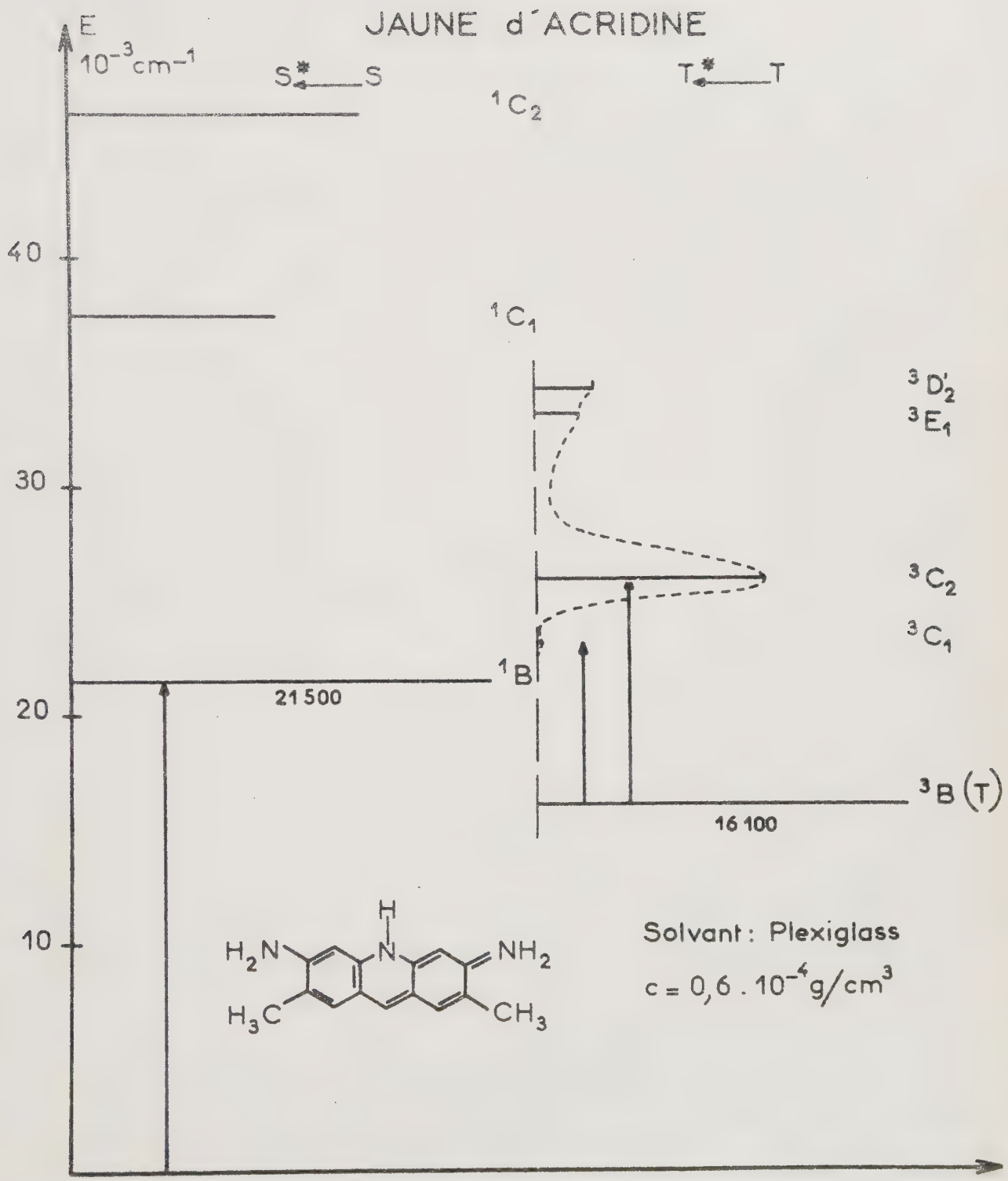
SCHEMA III - 1


ORANGÉ d'ACRIDINE
E
$10^{-3}cm^{-1}$
S* S
T* T
$^1C_2$
$^1C_1$
$^3E'_3$
$^3E'_2$
$^3D_3$
$^3D_3$
$^3D'_2$
$^3E_1$
$^3C_2$
$^3C_2$
$^3C_1$
40
30
20
10
^1B
20 000
^3B (T)
16 400
Solvant : Plexiglass
$c = 0{,}8 . 10^{-4} g/cm^3$

SCHEMA III . 2


TRYPAFLAVINE
E
$10^{-3}cm^{-1}$
S* ← S
T* ← T
$^1C_2$
40
$^3D_3$
$^1C_1$
$^3D_3$
$^3D'_2$. $^3E_1$
$^3E_1$
30
$^3C_2$
$^3C_2$
$^3C_1$
^1B
21500
20
^3B (T)
16390
10
CH_3
H_2N
N
NH_2
Solvant : Plexiglass
$c = 0,7 . 10^{-4} g/cm^3$

SCHEMA III . 3


JAUNE d'ACRIDINE
E
10^{-3} cm^{-1}
S* ← S
T* ← T
$^1C_2$
40
$^1C_1$
$^3D'_2$
$^3E_1$
30
$^3C_2$
$^3C_1$
^1B
21 500
20
^3B (T)
16 100
10
H
H_2N
N
NH_2
H_3C
CH_3
Solvant : Plexiglass
c = 0,6 . 10^{-4} g/cm^3

SCHEMA III.4

II - INTERPRETATION THEORIQUE

Pour interpréter les spectres d'absorption $S^* \leftarrow S$ des colorants on utilise le plus souvent le modèle métallique. C'est ainsi que E. LAFFITTE I1I a calculé les bandes d'absorption U.V et expliqué les résultats relatifs à la polarisation de la fluorescence $S^* \leftarrow S$ des colorants du tableau III-1. Etant donnés les excellents résultats obtenus, nous avons étendu et appliqué ce modèle aux transitions $T^* \leftarrow T$. NIKITINE I14I avait esquissé une théorie analogue mais l'hypothèse qu'il formulait, c'est-à-dire que les différences d'énergie $S_1^* - T$, $S_2^* - T_1$, $S_3^* - T_2$.... etc sont les mêmes, ne nous parait pas justifiée et est en désaccord avec nos principaux résultats.

A - LE MODELE METALLIQUE

La théorie du modèle métallique a pour point de départ, la théorie simplifiée des métaux de SOMMERFELD, où les électrons sont considérés comme un gaz à une dimension, soumis à un champ de potentiel uniforme. Cette hypothèse a été étendue par SCHMIDT I15I aux électrons π des systèmes conjugués, puis développés simultanément par BAYLISS I16I et SIMPSON I17I en Amérique, KUHN I18I en Suisse et NIKITINE I19I en France.

1 On admet que les électrons σ sont localisés (les liaisons σ formant alors le squelette rigide de la molécule) et que les électrons π sont délocalisés et seuls intéressés dans les transitions optiques.

L'équation de SCHRODINGER d'un électron π dans le champ de la molécule est :

$$(1) \quad -\frac{h^2}{2m}\Delta\Psi + (V - E)\Psi = 0$$

E étant l'énergie totale et V la fonction potentielle.

2 On suppose que les électrons π sont mobiles le long de la chaîne de double liaison conjuguée. On ajoute parfois à ces électrons , ceux du doublet libre d'un atome d'azote. Ces électrons mobiles constituent les électrons métalliques ou "gaz électronique". Pour de tels électrons, l'équation de SCHRÖDINGER s'écrit :

$$(2)\quad \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi = 0$$

ξ étant l'abscisse curviligne le long de la chaîne

ψ la fonction propre de l'électron.

3 On néglige l'interaction entre électrons et on suppose que le potentiel V est constant et nul le long de la chaîne et infini aux extrémités.

L'équation (2) s'écrit :

$$(3)\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = E \qquad \text{pour } 0 \leqslant \xi \leqslant L$$

Les fonctions propres sont de la forme : $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L}\xi \quad (4)$

pour $0 \leqslant \xi \leqslant L$ et $\psi_n = 0$ pour $\xi < 0$ et $\xi > L$

ou n est le nombre quantique métallique.

A chaque ψ_n il correspond l'énergie :

$$(5)\quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2} = A n^2$$

h, étant la constante de PLANK ; m la masse de l'électron.

La quantité L qui dans la théorie représente la longueur de la chaîne métallique, doit être plutôt considérée comme un paramètre que nous chercherons à fixer à partir de résultats expérimentaux.

B - TRANSITIONS $S^* \longleftarrow S$.

1) Notation

Comme NIKITINE I14I nous adopterons la classification proposée par PLATT I20I. Les énergies sont données par la formule (5). Les niveaux de plus basse énergie donnés par (5) sont occupés par deux électrons à spin antiparallèles. Le nombre d'électrons métalliques étant le plus souvent pair, l'état occupé le plus élevé comporte deux électrons appariés. On désignera par n le nombre quantique métallique qui lui correspond. En utilisant la notation de PLATT, nous appellerons ce niveau f, indépendamment de la valeur de n. Les niveaux occupés : n-1, n-2, n-3, seront désignés par e, d, c..., les niveaux non occupés, de nombres quantiques n+1, n+2, n+3,... seront désignés par g, h, i.....

La transition d'un électron d'un niveau occupé à un niveau libre correspond à une bande d'absorption électronique. Celle de longueur d'onde la plus grande correspondra à la transition du niveau f au niveau g, nous la désignerons par $f \longrightarrow g$.

La configuration électronique de l'état normal s'écrit $c^2\ d^2\ e^2\ f^2$, c'est l'état ^1A. Le premier état excité singulet sera... $c^2\ d^2\ e^2\ f\ g$ PLATT le désigne par la lettre ^1B. Dans le tableau III, 2 on trouve les différentes transitions $S^* \longleftarrow S$, les configurations ainsi que les nomenclatures utilisées (PLATT I20I, MULLIKEN et RIEKE I21I).

A chaque état singulet excité correspondra un état triplet que l'on désignera par l'indice 3 en haut et à gauche de la lettre. La configuration correspondante sera la même mais les électrons de nombres quantiques métalliques différents auront leur spin parallèle.

2) Calcul

Pour le calcul des niveaux, et par suite des transitions, nous calculerons le paramètre L (longueur de la chaîne) à partir de la valeur expérimentale de la transition $^1B \longleftarrow {}^1A$. Si ν_1 représente le nombre

TABLEAU III 2

Δk	transition	configuration	notation de Platt	notation de Mulliken	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) n = 5	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) n = 6
0		f^2	^1A	N		
1	f → g	f g	^1B	V_1	11	13
2	e → g	e f^2 g	$^1C_1$	V_2	20	24
	f → h	f h	$^1C_2$	V_3	24	28
3	d → g	d e^2 f^2 g	$^1D_1$		27	33
	e → h	e f^2 h	$^1D_2$		33	39
	f → i	f i	$^1D_3$		39	45
4	c → g	c d^2 e^2 f^2 g	$^1E_1$		32	40
	d → h	d e^2 f^2 h	$^1E_2$		40	48
	e → i	e f^2 i	$^1E_3$		48	56
	f → j	f j	$^1E_4$		56	64
5	b → g	b c^2 d^2 e^2 f^2 g	$^1F_1$		35	45
	c → h	c d^2 e^2 f^2 h	$^1F_2$		45	55
	d → i	d e^2 f^2 i	$^1F_3$		55	65
	e → j	e f^2 j	$^1F_4$		65	75
	f → k	f k	$^1F_5$		75	85

d'onde de cette bande pour une transition d'un électron du niveau k au niveau l (avec $k < l$) on obtient :

$$\nu_{k \rightarrow l} = \frac{\nu_1}{2n+1} (l^2 - k^2)$$

Dans le tableau III-2 nous donnons les valeurs de $l^2 - k^2$. Pour $n = 5$ et $n = 6$.

C - TRANSITIONS $T^* \leftarrow T$

1) Notation

A l'état triplet le plus bas, la molécule a la configuration.... $c^2 d^2 e^2 f(g)$, soit ^3B. Les spins des électrons des niveaux f et g sont parallèles. Toutes les transitions triplet-triplet se font à partir de la configuration ^3B, et puisqu'on considère ici uniquement les transitions $T^* \leftarrow T$, l'électron qui passe d'un niveau à un autre doit conserver son spin.

Dans le tableau III-3 est réuni l'ensemble de toutes les transitions triplet-triplet que l'on peut envisager. Ces transitions sont de deux sortes :

1) L'électron passe d'un niveau occupé à un niveau libre, h, i, j... Il faut distinguer le cas (a) où le niveau de départ est un des niveaux supérieurs f ou g, et le cas (b) où le niveau de départ est un des niveaux inférieurs e, d, c....

2) L'électron passe d'un niveau occupé à un des niveaux insuffisamment occupés (f ou g). Comme NIKITINE nous les appellerons des "transitions de lacune". Sur le tableau III-3 elles sont indiquées par un astérisque.

On remarquera que dans les cas (1)b et (2), la transition qui aboutit à une configuration triplet intéresse seulement l'un des deux électrons des couches inférieures. A de telles transitions devront correspondre des bandes de faible intensité.

Parmi les configurations finales du tableau III-3, certaines sont les mêmes au "spin près" que celles du tableau III,2. Nous leur avons attribué la même notation, avec l'indice de multiplicité 3. Mais de nouvelles configurations apparaissent; en ce qui concerne leur notation nous avons conservé la même lettre, que celle de la configuration S correspondant à un Δk identique, et nous lui avons affecté l'indice "prime".

Inversement on remarquera que les états triplets correspondant aux états singulets excités $^1D_2$, $^1E_2$ et $^1E_3$ ne figurent pas dans le

tableau III,3. C'est qu'on ne peut pas les attendre par une transition $T^* \longleftrightarrow T$.

2) Calcul

Les énergies correspondantes aux différentes transitions $T^* \longleftrightarrow T$ se déduisent de celles des niveaux intéressés e, f, g. Dans l'approximation du modèle métallique on peut poser pour ces niveaux :

$$E_n = A' n^2 + B$$

n est le nombre quantique métallique qui caractérise le niveau f, comme dans le cas des états singulets et A' et B sont des constantes ; la constante B s'élimine lorsqu'on retranche les énergies de deux niveaux ; quant à la constante A' nous la tirerons de nos mesures de fréquences.

Nous posons que la transition g $\longrightarrow$ h ($\Delta k = 1$) est celle qui correspond à la bande d'absorption la plus intense que nous avons observée. Ceci est justifié à priori, par la remarque que nous avons déjà faite, c'est-à-dire que la transition g $\longrightarrow$ h doit être plus probable que e $\longrightarrow$ f.

Dans cette hypothèse, l'énergie ΔE (g $\longrightarrow$ h) correspondant à la transition g $\longrightarrow$ h est égale à

$$\Delta E_{(g \quad h)} = A' \ (n+2)^2 - (n+1)^2 = A' \ (2n+3)$$

Si ν_{1T} est la valeur expérimentale en cm^{-1} relative à cette bande g $\longrightarrow$ h, on en déduit

$$A' = \nu_{1T} / 2n + 3$$

Ainsi pour une transition d'un niveau de nombre quantique métallique k à niveau de nombre quantique l on aura :

$$\nu'_T (k \longrightarrow l) = \frac{\nu_{1T}}{2n+3} (f^2 - k^2)$$

Sur le tableau (III-3) nous avons reporté les valeurs de $f^2 - k^2$ pour n = 5 et n = 6, valeurs du nombre quantique du niveau f pour les colorants qui nous intéressent.

TABLEAU III-3

Δk	transitions	Etat	configuration	Notation de Nikitine	n = 5	n = 6
0		^3B	f g	M_T		
1*	e → f	$^3C_1$	ef^2g	L_1	9	11
1	g → h	$^3C_2$	f h	V_1	13	15
2*	d → f	$^3D_1$	dc^2f^2g	L_2	16	20
2*	e → g	$^3D'_1$	efg^2	L_3	20	24
2	f → h	$^3D'_2$	e^2gh	V_2	24	28
2	g → i	$^3D_3$	f i	V_3	28	32
3*	c → f	$^3E_1$	cd^2ef^2		21	27
3*	d → g	$^3E'_1$	de^2fg^2		27	33
3	e → h	$^3E'_2$	e f g h		33	39
3	f → i	$^3E'_3$	e^2gi		39	45
3	g → j	$^3E_4$	f j		45	51
4	d → h	$^3F'_2$	de^2fgh		40	48
4	e → i	$^3F'_3$	e f g i		48	56
4	f → j	$^3F'_4$	e^2gj		56	64
4	g → k	$^3F_5$	f k		64	72

III - VERIFICATIONS EXPERIMENTALES

A) FLUORESCEINE

Pour ce colorant, nous avons adopté pour n la valeur 5, valeur qui avait permis d'interpréter correctement l'absorption $S^* \leftarrow S$ et la polarisation de la fluorescence I1I.

Dans le tableau 4 on trouvera les longueurs d'ondes en m des transitions $T^* \leftarrow T$ calculées à partir de la longueur d'onde mesurée de la bande $T^* \leftarrow T$ d'intensité maximum*. Ces longueurs d'onde calculées se rapportent à la fluorescéine en solution dans le plexiglass, dans l'acide borique et en solution dans un mélange d'éther-éthanol acidifié.

Nos attributions entraînent quelques commentaires. En effet, dans certains cas, il y a une ambiguité d'attribution, d'une part, du fait que les bandes observées sont larges et que certaines valeurs calculées sont très voisines et d'autre part que deux formes de molécules peuvent être portées dans l'état triplet.

Sur le schéma (III-1) des niveaux d'énergie, où nous avons rapporté la courbe d'absorption $T^* \leftarrow T$ au voisinage de la bande intense en 1080 mμ, on observe un épaulement vers 940 mμ. On peut supposer avec ZANKER et MIETHKE I12I, que cet épaulement se rapporte à une seconde forme de la molécule dont l'énergie du niveau le plus bas ^3B ne se distingue pratiquement pas de celui de la première forme. C'est pourquoi nous avons expliqué ce massif par une même transition $^3C_2 \leftarrow {}^3B$ pour les deux formes de molécules. C'est à cette deuxième forme qu'il faut attribuer l'épaulement en 23530 cm^{-1} de la bande intense en 22470 cm^{-1}

---

* Dans les différents tableaux nous avons hachuré les régions spectrales non explorées.

qu'on observe en absorption $S^* \leftarrow S$. Ceci a été montré par ZANKER et MIETHKE I12I dans le cas de l'orangé d'acridine. Si on augmente la concentration, on favorise la formation de la deuxième forme de molécule, probablement un dimère, et corrélativement on observe l'apparition d'épaulement dans les deux spectres d'absorption $T^* \leftarrow T$ et $S^* \leftarrow S$. Pour le dimère supposé, on peut donc calculer les transitions possibles à partir de la valeur de la fréquence de la bande d'intensité maximum. Nous l'avons fait dans le cas de la fluorescéine et c'est ainsi que certains massifs observés s'expliquent par la juxtaposition de bandes appartenant au monomère et au dimère supposé.

Dans le cas des solutions de fluorescéine dans l'acide borique, nous pouvons maintenant attribuer les bandes observées en 650 et 510 mμ par LEWIS, LIPKIN et MAGEL, aux transitions $^3E_1 \leftarrow {}^3B$ et $^3D_3 \leftarrow {}^3B$ de notre classification.

Nous avons cherché à étendre les prévisions de notre théorie au domaine de l'ultraviolet moyen. Les longueurs d'ondes des bandes observées par ZANKER et MIETHKE peuvent alors être calculées à priori et on trouve en particulier une excellente concordance entre la valeur expérimentale en 215 mμ de la plus forte bande et la valeur théorique 220 mμ de la transition $g \longrightarrow k$ ($^3F_5 \leftarrow {}^3B$).

B - ORANGE D'ACRIDINE

Dans le tableau III,6 nous rapportons les résultats expérimentaux relatifs à ce colorant en solution dans le plexiglass (nos mesures) et en solution dans l'Ether-Ethanol (mesures de ZANKER) I12I. Les calculs ont été effectués avec n = 6. Ici encore les résultats de ZANKER dans l'U.V nous permettent d'étendre à ce domaine la vérification de notre théorie. On remarquera que c'est à la transition $f \longrightarrow j$ que correspond la bande la plus intense.

La longueur d'onde de la transition $e \longrightarrow g$ ($^3C_1 \leftarrow {}^3B$) soit 1700mμ, n'est pas relevée par ZANKER et MIETHKE dans leur

TABLEAU III-4

FLUORESCEINE

Δk	Solvants		PLEXIGLASS.		ACIDE BORIQUE				
	transitions	attribution	Calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	Obs.	calc.	obs. réf. 12
1*	e ⟶ f	$^3C_1$	1560	1640			1530	1500	1640	1550
1	g ⟶ h	$^3C_2$	1080	1080	940	940	1060	1060	1140	1140
2*	d ⟶ f	$^3D_1$	877	-			861	-	925	-
2*	e ⟶ g	$^3D'_1$	702	-			689	-	741	-
3*	c ⟶ f	$^3E_1$	668	640	582	550	656	650	705	670
2	f ⟶ h	$^3D'_2$	585	550	510	500	575	-	617	620
3*	d ⟶ g	$^3E'_1$	520	-	470	-	510	-	550	-
2	g ⟶ i	$^3D_3$	501	500	445	460	500	510	530	540
3	e ⟶ h	$^3E'_2$	425	415			420		540	470
3	f ⟶ i	$^3E'_3$	360				353		380	370
3	g ⟶ j	$^3E_4$	310				306		330	322
4	d ⟶ h	$^3F'_2$					345		370	
4	e ⟶ i	$^3F'_3$							310	
4	f ⟶ j	$^3F'_4$							275	274
4	g ⟶ k	$^3F_5$							215	220

mémoire, mais cette bande apparait sur leurs courbes expérimentales.

Il subsiste une ambiguité quant à l'attribution des niveaux $^3E_1$ et $^3D'_2$; la superposition des différentes bandes ne permet pas de trancher définitivement.

Sur le schéma énergétique nous avons porté en face de chaque bande $T^* \leftarrow T$ observée, l'état triplet qui lui correspond. LIM et SWENSON [13] ont observé dans le visible un spectre $T^* \leftarrow T$ du 3-6 diméthylaminoacridine (orangé d'acridine) en solution dans le mélange éther isopentane, alcool (en proportion 8,3,5) à 77°K. Ils trouvent deux bandes en 640 et 540 mμ qu'ils attribuent à des transitions $T^* \leftarrow T$. Cette attribution de LIM et SWENSON est confirmée par nos calculs ; la bande en 640 mμ c'est la transition $f \rightarrow h$ ($^3D'_2 \leftarrow {}^3B$) et celle en 540 mμ c'est la transition $g \rightarrow i$ ($^3D_3 \leftarrow {}^3B$).

La bande qu'ils attribuent à l'ion positif radical et qu'ils observent en 790 mμ ne coïncide effectivement avec aucune de nos valeurs théoriques.

C - TRYPAFLAVINE ET JAUNE D'ACRIDINE

Dans le tableau III,6 nous donnons les longueurs d'onde en mμ des bandes $T^* \leftarrow T$ observées en solution dans le plexiglass et les valeurs calculées avec n = 6.

Pour la trypaflavine nous avons observé une très faible bande en 800 mμ. Par analogie avec nos résultats obtenus sur l'orangé d'acridine et ceux de LIM et SWENSON [13], nous pensons qu'elle n'est pas dûe à une transition triplet-triplet.

D - PROFLAVINE ET BENZOFLAVINE

Dans le tableau III,7 nous avons comparé les valeurs expérimentales de ZANKER et MIETHKE [7] relatives à deux colorants dérivés de l'acridine : la Proflavine (3-6 diaminoacridine) et la Benzoflavine (9 phénil 3-6 diaminoacridine), aux valeurs théoriques que nous avons obtenues en prenant n = 6. La concordance est excellente.

TABLEAU III-5

ORANGE D'ACRIDINE

	SOLVANTS à 77°K		PLEXIGLASS		E. - E. (1)	
Δ k	transitions	attributions	calc.	obs.	calc.	obs.
1*	e → f	$^3C_1$	1650		1725	1700 (2)
1	g → h	$^3C_2$	1210	1210	1265	1265
2*	d → f	$^3D_1$	907	-	949	-
2*	e → g	$^3D'_1$	756	-	790	-
3*	c → f	$^3E_1$	670	-	703	700
2	f → h	$^3D'_2$	650	650	677	645
2	g → i	$^3D_3$	567	545	593	586
3*	d → g	$^3E'_1$	550		575	
3	e → h	$^3E'_2$	470	475	486	
3	f → i	$^3E'_3$	403	400	421	
3	g → j	$^3E_4$	356		372	392
4	d → h	$^3F'_2$	378		395	392
4	e → i	$^3F'_3$			336	350
4	f → j	$^3F'_4$			296	284
4	g → k	$^3F_5$			260	245

On doit donc attribuer les fortes bandes trouvées dans l'U.V., 281 mμ (Benzoflavine) et 275 mμ (Proflavine), à la transition f ⟶ j, comme dans le cas de l'orangé d'acridine.

TABLEAU III-6

Δ_k			TRYPAFLAVINE (Plexiglass)		JAUNE D'ACRIDINE (Plexiglass)	
	transitions	Attributions	calc.	obs.	calc.	obs.
1*	e ⟶ f	$^3C_1$	1400	1350	1380	1400
1	g ⟶ h	$^3C_2$	1080	1080	1010	1010
2*	d ⟶ f	$^3D_1$	810	800	757	-
2*	e ⟶ g	$^3D'_1$	675	-	652	-
3*	e ⟶ f	$^3E_1$	600		561	580
2	f ⟶ h	$^3D'_2$	578	555	541	550
2	g ⟶ i	$^3D_3$	506	505	473	
3*	d ⟶ g	$^3E'_1$	500		430	
3	e ⟶ h	$^3E'_2$	415	430	389	
3	f ⟶ i	$^3E'_3$	360		340	
3	g ⟶ j	$^3E_4$	318		300	

TABLEAU III-7

	Transitions	Attributions	Benzoflavine		Proflavine	
			calc.	obs.	calc.	Obs.
1*	e ⟶ f	$^3C_1$	1620		1500	
1	g ⟶ h	$^3C_2$	1190	1190 T.F.	1100	1100 T.F.
2*	d ⟶ f	$^3D_1$	892	-	825	-
2*	e ⟶ g	$^3D'_1$	744	769 t.f.	685	675 f
3*	c ⟶ f	$^3E_1$	661	680 m	610	
2	f ⟶ h	$^3D'_2$	635	625 m	590	620 m
2	g ⟶ i	$^3D_3$	558	574 mF	520	549 mF
3*	d ⟶ g	$^3E'_1$	540	-	500	
3	e ⟶ h	$^3E'_2$	457		430	410 f
3	f ⟶ i	$^3E'_3$	398	394 m	366	351 m
3	g ⟶ j	$^3E_4$	350	345	323	300
4	d ⟶ h	$^3F'_1$	372		342	
4	e ⟶ i	$^3F'_2$	330	-	305	-
4	f ⟶ j	$^3F_3$	279	281 F	260	275 T.F.
4	g ⟶ k	$^3F_5$	246	239 m	230	235 m

T.F. très forte ; F, forte; m.F moyennement forte; m moyenne; f. faible
t. f. très faible.

IV - CONCLUSION

Ainsi, l'accord à moins de 10 % entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux, (les nôtres et ceux d'autres auteurs), et l'absence ou la faible intensité des transitions de lacunes, justifient à postériori l'hypothèse du modèle métallique et notre choix de la transition g → h. Dans ces conditions, on peut tirer de cette étude la vue d'ensemble suivante des transitions triplet-triplet de nos colorants.

1 Une très forte bande dans le proche infrarouge, que nous attribuons à la transition $^3C_2 \leftarrow {}^3B$.

2 Dans le visible, un massif, de plus faible intensité, composé de deux larges bandes dont l'une sera un mélange des transitions $^3D'_2 \leftarrow {}^3B$ ou $^3E \leftarrow {}^3B$, et l'autre un mélange de $^3E'_1 \leftarrow {}^3B$ ou $^3D_3 \leftarrow {}^3B$.

3 De plus, on doit prévoir dans l'ultra-violet trois bandes qui correspondront aux transitions $^3E_4 \leftarrow {}^3P$, $^3F'_4 \leftarrow {}^3B$ et $^3F_5 \leftarrow {}^3B$.

Si l'on admet que pour le calcul des états électroniques de nos colorants le modèle métallique constitue une bonne approximation on peut essayer d'en tirer quelques conséquences.

Par exemple, nous avons montré que, pour une même molécule de colorant, il ne peut exister qu'un seul niveau triplet au-dessous du singulet excité le plus bas ^1B. Ceci nous amène à écarter toute hypothèse qui ferait intervenir plusieurs niveaux triplets d'un même colorant en dessous dupremier singulet excité ^1B. (PILIPOVITCH et SVESHNIKOV I22I I23I, JABLONSKI I24I).

D'autre part, nous avons vu que le coefficient A' de la formule $E_n = A' n^2 + B$ peut se calculer à partir de la fréquence ν_{1T} de la bande expérimentale $T^* \leftarrow T$ la plus intense ($A' = \frac{\nu_{1T}}{2n+3}$).

Pour l'ensemble de nos colorants, on trouve que A^1 est environ 2,6 fois plus petit que le coefficient analogue A calculé à partir des niveaux singulets. Cela reviendrait à dire que la longueur de la chaîne à l'état triplet est 1,6 fois celle de la longueur de la "chaîne métallique" de la molécule à l'état singulet. Cet allongement de la chaîne avait été prévu par NIKITINE et EL KOMOSS [14].

Ils ont en effet montré que "les électrons dans une boîte de potentiel a bords limité ont une probabilité de présence en dehors de la boîte qui est loin d'être négligeable". Ceci revient à dire que l'effet "de bout de chaîne" est très important à l'état triplet.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

(1) LAFFITTE E.- Thèses Paris 1954

(2 PUJOLS C.- Thèse 3ème cycle Bordeaux 1 960

(3) MACE N.- Thèse 3ème cycle Bordeaux 1961

(4) TEISSEIRE Q.- Thèse 3ème cycle Bordeaux 1964

(5) CAMIADE J.- Thèse 3ème cycle Bordeaux 1965

(6) NOUCHI G.- Thèse 3ème cycle Bordeaux 1958

(7) ZANKER V.- MIETHKE E.-Physik. Chem. Neue Folge. 12, 1957.13.

(8) LEWIS G.N.- LIPKIN D.- MAGEL T.- J. of. Amer. Chem. Soc. 63 1941. 3005.

(9) LEVSHIN V.L.- LAKTIONOV- Dokl. Akad. Nauk. SSSR 103, 1955. 61

(10) LINDQUIST L.- Arkiv för Kemi 16, 1960. 79.

(11) LINDQUIST- J.of. Phys. Chemistry 67, 1963. 1701.

(12) ZANKER V. - MIETHKE E.- Z. Naturforsh 12a, 1957,385.

(13) LIM E.C.-SWENSON G.C.- J. of. Chem. Phys. 39, 1963. 2768.

(14) NIKITINE S.-J. Chim. Phys. 50, 1963, 282.

(15) SCHMIDT O.- Z. f. Phys. Chem. 47B 1940. 1

(16) BAYLISS N.S.- J. of. Chem. Phys. 16 , 1948. 287.

(17) SIMPSON W.T.- J. of. Chem. Phys. 17, 1949. 1218.

(18) KUHN H.- J. of. Chem. Phys. 16 , 1948. 840.
Helv. Chem. Acta 31, 1948. 1441
id. 32, 1949. 2243.

(19) NIKITINE S.- J.- Chim. Phys. 47, 1950, 614
48 1951. 37
49, 1952. 575.

(20) PLATT J.R.- Radiation Biology III. 1956, . 71. Mc Graw Hill Editeur.
Chap. 2 A. Hollander.

(21) MULLIKEN R.- RIEKE C.- Rep. Prog. Phys. 8, 1941. 230.

(22) PILIPOVITCH V.A. - SVESHNIKOV B.J. Dokl. Akad. Nauk. SSSR
119, 1958, 59

(23) PILIPOVITCH V.A.- SVESHNIKOV B.J. Opt. y. Spectros. 5, 1958, 290.

(24) JABLONSKI A.- Bull. Acad. Pol. Sc. 6, 1958. 589.

CHAPITRE IV

COMPOSES AROMATIQUES

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - RAPPEL DE TRAVAUX PRECEDENTS

Le premier mémoire de Mc CLURE relatif aux absorptions $T^* \leftarrow T$, a été publié en 1951 [1]. Quatorze carbures aromatiques ont été étudiés en solution vitreuse (mélange d'éther, de pentane et d'alcool (E.P.A.) à basse température.

En les irradiant par des radiations ultra-violettes, il a trouvé, pour dix d'entre eux, de nouvelles bandes d'absorption dans le visible qu'il a attribuées à des transitions $T^* \leftarrow T$.

Dans un mémoire de CRAIG et ROSS (1954) [2] on trouve les fréquences et les courbes d'absorption $T^* \leftarrow T$ d'un certain nombre de composés (aromatiques, hétérocycles et quinoléines). Ils utilisent des mélanges de solvants donnant des verres rigides à la température de l'azote liquide. Outre l'E.P.A. ils ont utilisé comme solvant vitreux à 77°K un mélange de Pentane et de méthylcyclohexane (PmH).

Dès 1953 PORTER et WINDSOR [3] ont étudié l'absorption $T^* \leftarrow T$ par la méthode des "flashs" ; au moyen d'un éclair de grande intensité lumineuse appelé "éclair de photolyse" on porte les molécules dans leur état triplet le plus bas, on mesure leur absorption par un éclair de puissance plus faible qui suit immédiatement "l'éclair de photolyse", le laps de temps qui sépare les deux éclairs est de l'ordre de la microseconde donc toujours inférieur à la durée de vie des molécules dans l'état triplet qui est de l'ordre de la milliseconde à la température ordinaire. Par ce

procédé, PORTER et ses collaborateurs ont pu étudier les absorptions $T^* \leftarrow T$ de molécules à l'état gazeux [4] ou en solution fluide [5] dans l'hexane ou huile de paraffine. La méthode des flashs a permis à Mc CLURE et HANST [6] d'obtenir l'absorption $T^* \leftarrow T$ de certaines cétones aromatiques dont la durée de vie à l'état triplet T est très courte.

Cette méthode d'une grande efficacité qui nécessite un appareillage complexe, n'a été pratiquement utilisée que par des auteurs ayant entrepris ou poursuivi des recherches sur la photolyse ou la cinétique des réactions.

En utilisant des plastiques durs [7] on augmente la durée de vie dans l'état triplet et on peut en étudier l'absorption à la température ordinaire sans utiliser de flash [8] [9].

On ne connait actuellement que trois études expérimentales sur la polarisation des bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$.

En 1963, EL SAYED et PAVLOPOULOS [10] en appliquant la méthode de photosélection d'ALBRECHT [11] déterminèrent la direction du moment de transition des principales bandes $T^* \leftarrow T$ du naphtalène et du phénanthrène. En 1964, HOCHSTRASSER et LOWER [12] en utilisant la benzophénone comme solvant montrèrent que le moment de transition des bandes $T^* \leftarrow T$ les plus intenses de l'anthracène, du naphtalène et du chrysène étaient situées dans le plan de la molécule. Enfin, une étude de CRAIG et FISHER [13] sur un cristal mixte de naphtalène-durène confirma pour le naphtalène les résultats d'EL SAYED et PAVLOPOULOS [10].

Il faut ajouter à ces mesures de polarisation qui ne concernent que quelques rares composés, une étude récente de KELLER et HADLEY [14] relative à la mesure du coefficient d'extinction moléculaire de la principale bande d'absorption $T^* \leftarrow T$, des molécules de naphtalène, phénanthrène et triphénylène.

Etant donné l'importance de ces dernières mesures, polarisation et force des bandes, nous rapporterons leurs résultats dans nos tableaux.

B - NOTRE ETUDE

Nous rapporterons ici les résultats de notre étude relative aux composés dont les spectres d'absorption $S^* \leftarrow S$, ont reçu une interprétation théorique commune. C'est le cas des hydrocarbures catacondensés (où aucun atome de carbone n'appartient à plus de deux cycles) que nous distinguerons avec CLAR [151], des hydrocarbures péricondensés.

Nous avons étudié plus particulièrement le benzène, le naphtalène, l'anthracène et le phénanthrène, le naphtacène, le 1 - 2 benzanthracène, le chrysène, le triphénylène, le pentacène.

Nous avons complété l'étude du naphtalène par celle de ses dérivés monosubstitués et l'étude du benzène par celle des diazines.

Nous avons étendu notre étude au diphényle et à deux hétérocycles : le fluorène et le carbazole.

Nous avons opéré sur des solutions paraffiniques cristallisées à 77°K (on affine ainsi la structure des bandes d'absorptions $T^* \leftarrow T$) et dans certains cas nous avons utilisé des mélanges de solvants vitreux à basse température. Pour chacun des composés nous avons étudié simultanément l'absorption $S^* \leftarrow S$ avant, pendant et après l'excitation.

Les modifications qu'entraîne l'irradiation et que nous rapportons ici, disparaissent complètement après l'excitation. Nous avons vérifié dans tous les cas que l'on retrouvait la courbe d'absorption initiale, c'est-à-dire qu'il ne se produisait pas de réactions photochimiques au cours de l'irradiation. La conversion intersystème se traduit d'une part par une diminution de l'intensité des bandes vibroniques du premier système d'absorption $S^* \leftarrow S$ (d'où nous déduisons (tableau IV, 1) le pourcentage de molécules qui se trouvent à l'état triplet à l'instant où l'on effectue la mesure) et d'autre part par l'apparition de nouvelles bandes que nous attribuons à des transitions $T^* \leftarrow T$.

Nous donnons l'ensemble de nos résultats sous forme de tableaux, courbes et schémas.

Dans les tableaux nous avons ajouté à nos mesures celles d'auteurs qui nous ont précédé.

Les courbes sont déduites des enregistrements relatifs aux spectres d'absorption des molécules à l'état normal et à l'état triplet.

En ce qui concerne les deux premiers niveaux ^1L_a et ^1L_b les valeurs indiquées sur les schémas ont été obtenues à partir de mesures sur les solutions cristallisées à 77°K.

TABLEAU IV-1

Benzène	C_6H_6	inférieur à 2 %
	C_6D_6	inférieur à 2 %
Naphtalène	$C_{10}H_8$	5 à 10 %
	$C_{10}D_8$	10 à 20 %
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	5 à 10 %
	$C_{14}D_{10}$	15 %
Naphtacène		10 à 15 %
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	45 %
	$C_{14}D_{10}$	50 %
Chrysène		40 %
Triphénylène		80 à 95 %
1 - 2 Benzanthracène		50 %

Pourcentage de molécules portées à l'état triplet d'après la diminution relative des bandes vibroniques de la 1ère transition électronique $S^* \leftarrow S$, concentration = 10^{-3} m/l.

Au contraire, les niveaux plus élevés situés vers 2300 Å, ont été déduits des spectres obtenus au spectrophotomètre enregistreur P.E. 350 A en utilisant des solutions à la température ordinaire.

Les valeurs de niveaux supérieurs sont tirées des ouvrages de PLATT et ses collaborateurs I16I I17I. Les énergies des niveaux triplets supérieurs ont été calculées à partir des fréquences expérimentales de l'absorption $T^* \longleftarrow T$ et de l'émission $T \longrightarrow S$ que dans certains cas nous avons étudiée nous-même.

1) Benzène

Nous avons étudié le benzène et son dérivé hexadeutérié en solution étendue dans le cyclohexane : les solutions cyclohexaniques conduisent en effet à des spectres finement structurés. On sait I18I I19I I20I que suivant le mode de refroidissement on peut obtenir deux spectres légèrement décalés. On les interprète par l'existence de deux variétés allotropiques du cyclohexane c'est-à-dire, en somme, par deux solvants différents.

1) La première variété dite de "haute température" appartient au système cubique : c'est la forme qu'on observe par un refroidissement rapide.

2) La seconde dite "de basse température" appartient au système monoclinique. On l'obtient exclusivement si on refroidit très lentement les solutions. En opérant comme nous venons de l'indiquer on trouve que les spectres correspondants sont décalés de 86 cm^{-1} pour C_6H_6 et 85 cm^{-1} pour C_6D_6.

Les énergies reportées sur le schéma énergétique (§IV-1) se rapportent à la solution refroidie lentement.

Pas plus que les auteurs précédents I1I I2I I5I I6I nous n'avons trouvé de bande d'absorption $T^* \longleftarrow T$ entre 8500 et 2300 Å quoique nous ayons fait varier la concentration de benzène dans le cyclohexane de 10^{-2} à 10^{-5} m/l.

On peut attribuer cette absence de bandes $T^* \leftarrow T$ à la faible population dans l'état triplet (moins de 2 %) que l'on déduit de nos mesures sur la bande d'absorption $S^* \leftarrow S$.

2) Naphtalène ($C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$)

Nous avons étudié le naphtalène $C_{10}H_8$ en solution dans le pentane et le cyclohexane, solvants qui donnent des spectres de luminescence et d'absorption finement résolus I19I I21I. Avec le cyclohexane comme solvant, nous avons retrouvé, aussi bien en absorption qu'en émission, un déplacement de 125 $cm^{-1} \pm 10\ cm^{-1}$ de l'ensemble du spectre suivant le mode de refroidissement de la solution. Sur le schéma IV-2 la valeur indiquée pour la bande ^1L_b est obtenue avec un refroidissement lent.

lorsque les solutions sont irradiées nos mesures de la bande $S^* \leftarrow S$ montrent qu'un faible pourcentage de molécules est passé à l'état triplet (Tableau IV-1). Cependant les bandes $T^* \leftarrow T$ observées ont des intensités très fortes, on doit donc s'attendre à un coefficient d'extinction ε_T très élevé. Nos mesures se rapportent uniquement aux bandes $T^* \leftarrow T$ observées dans le domaine visible. Dans le tableau IV-2 à côté des valeurs observées par différents auteurs, nous reportons des fréquences en cm^{-1} des bandes que nous avons mesurées sur des solutions dans le pentane.

C'est avec le cyclohexane que nous avons trouvé le spectre $T^* \leftarrow T$ le mieux structuré. Dans le tableau IV-3 nous donnons les valeurs relatives au naphtalène et à son dérivé totalement deutérié. Les fortes bandes en 24180, 25600 et 27000 cm^{-1} sont constitués de doublets distants de 200 cm^{-1} environ.

On pourrait expliquer ce dédoublement par les deux formes cristallines du cyclohexane ; mais en opérant sur des solutions refroidies différemment, nous avons observé simultanément ces deux bandes et elles subissent le même déplacement de 140 $cm^{-1} \pm 20$ sous l'effet du changement

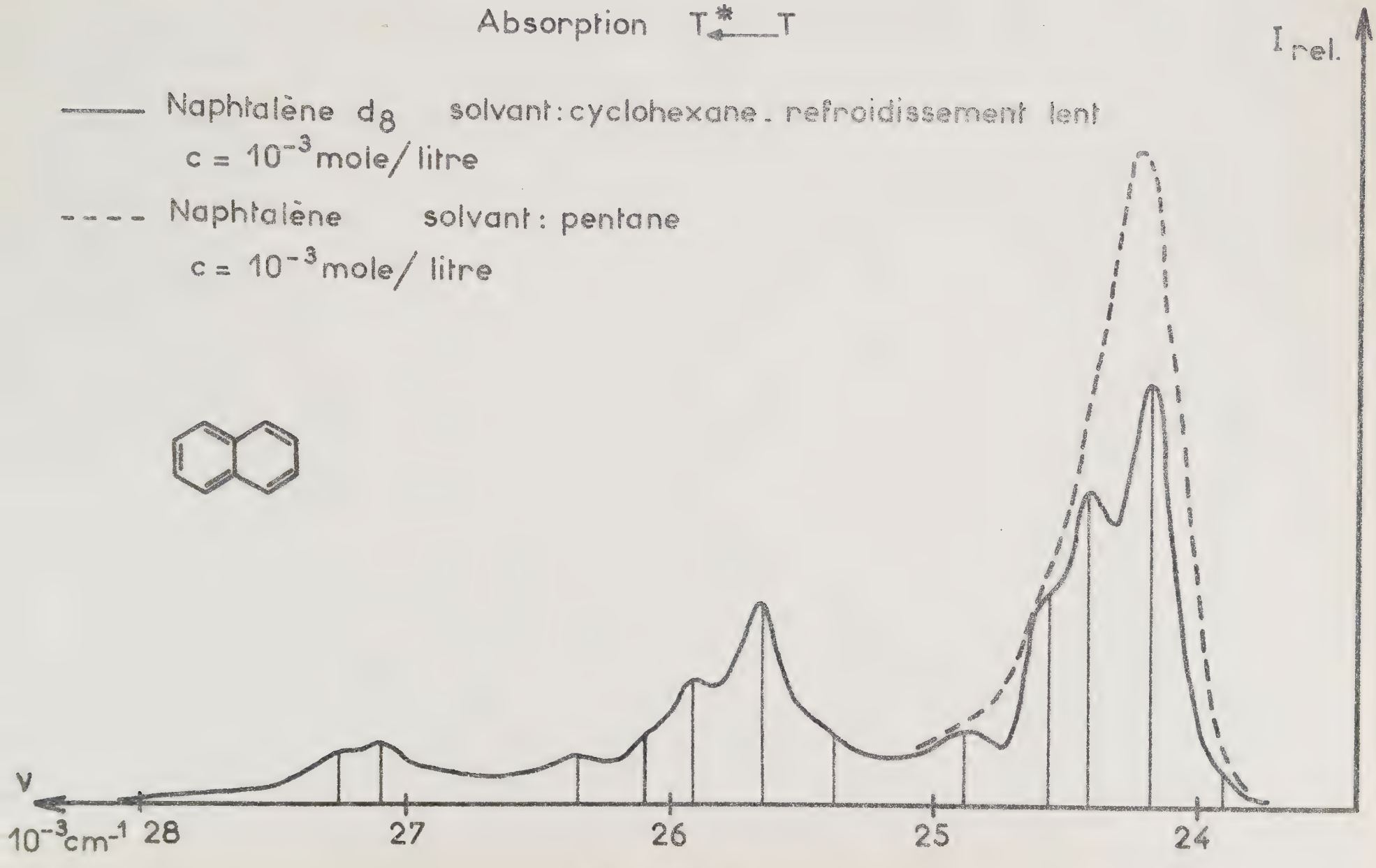

Absorption T* ← T
I rel.
Naphtalène d8 solvant: cyclohexane. refroidissement lent
c = 10⁻³ mole/ litre
Naphtalène solvant: pentane
c = 10⁻³ mole/ litre
ν
10⁻³cm⁻¹ 28
27
26
25
24

Fig. IV . 1

de variété allotropique. Le dédoublement des bandes est donc une propriété de la molécule et non du solvant.

La figure IV-2 représente les enregistrements de la forte bande d'absorption $T^* \leftarrow T$ (4250 Å - 4000 Å) du naphtalène en solution dans le cyclohexane. On voit que, lorsque la vitesse de refroidissement des solutions augmente, l'ensemble se déplace vers les courtes longueurs d'ondes.

TABLEAU IV - 2

NAPHTALENE : Fréquences en cm^{-1} des transitions $T^* \leftarrow T$ observées

	Mc Clure réf. 11I	Craig et Ross réf. 12I	Porter Windsor réf. 15I	Keller Hadley réf. 114I	Nos mesures	
	E.P.A. 77°K	E.P.A. 77°K	Paraffine 300°K	n-butane-isopentane 77°K	Pentane 77°K	Intensité relative
1	24.000	24.000	24.100	24.200	24.180	1,00
2				24.850	24.900	0,10
3	25.460	25.465	25.480	25.550	25.600	0,5
4		26.950	26.850		27.020	0,10
5			38.500			

Coefficient d'extinction de la bande n°1

KELLER-HADLEY 114I ε_T = 14.000

Moment de transition

a) CRAIG-FISHER 113I bandes 1 et 3 parallèle au grand axe

b) HOCHSTRASSER-LOWER I12I bandes 1 et 3 : dans le plan de la molécule

c) EL-SAYED - PAVLOPOULOS I10I bandes 1, 3 et 4 : parallèle au grand axe

TABLEAU IV-3

Transitions $T^* \longleftarrow T$ des Naphtalènes H_8 et D_8.

Solvant : Cyclohexane à 77°K

	$C_{10}H_8$				$C_{10}D_8$	
	refroidissement lent		refroidissement rapide		refroidissement lent	
	Å	cm^{-1}	Å	cm^{-1}	Å	cm^{-1}
1	4220	23700	4185	23865	4182	23910
	4150	24100	4120	24260	4135	24185
	4115	24300	4090	24450	4094	24425
	4090	24450	4068	24580	4072	24557
2	-	-	-	-	4020	24875
3	-	-	-	-	3974	25380
	3930	25445	3900	25590	3898	25650
	3895	25675	3865	25875	3860	25910
	3875	25780	3855	25940	3832	26096
	-	-	-	-	3795	26350
4	3730	26805	3700	27020	3692	27085
	-	-	-	-	3672	27230

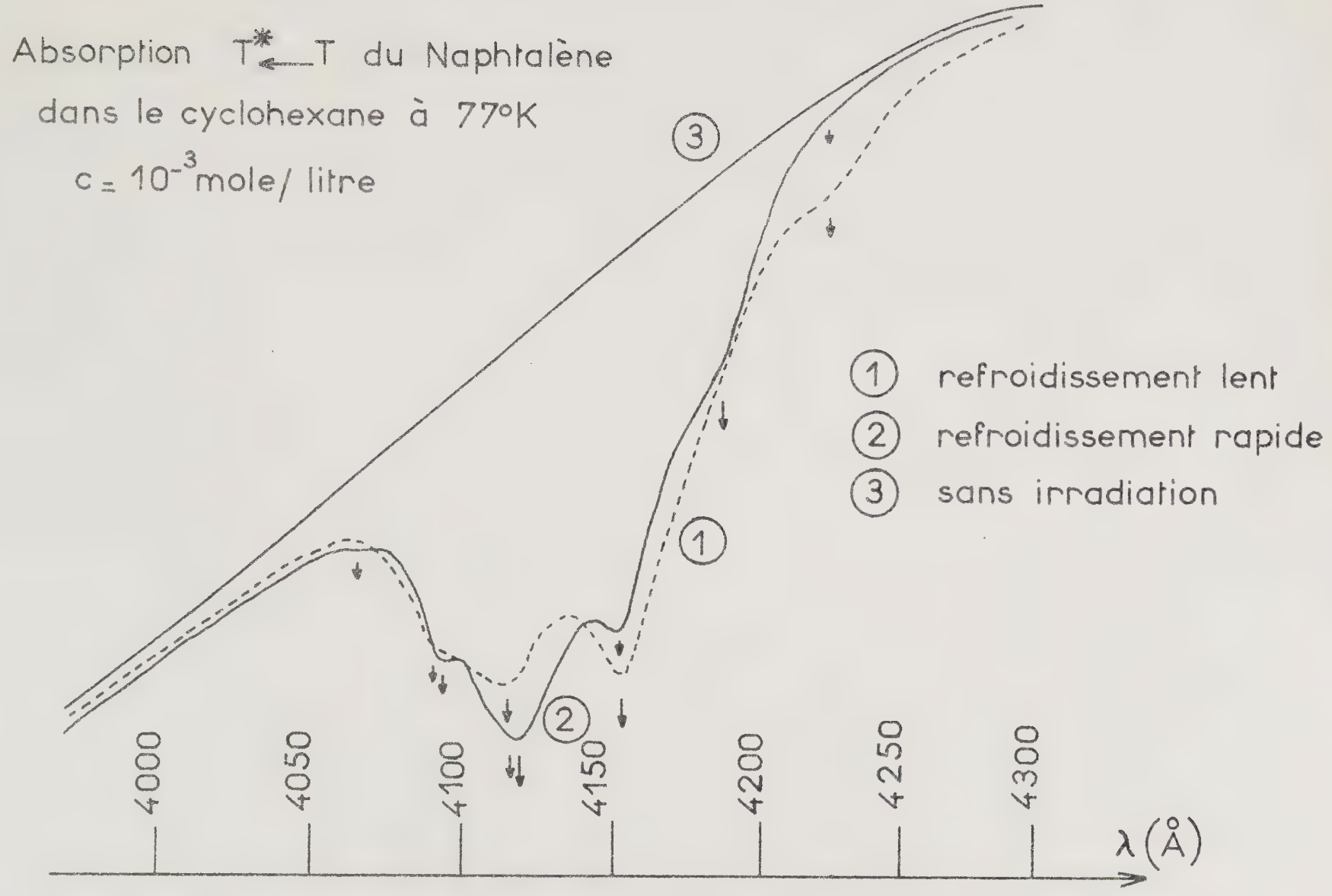

Absorption T* ← T du Naphtalène
dans le cyclohexane à 77°K
c = 10⁻³ mole/ litre
③
①
②
① refroidissement lent
② refroidissement rapide
③ sans irradiation
4000
4050
4100
4150
4200
4250
4300
λ (Å)

Fig. IV _ 2

3) Anthracène $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$

Les anthracenes $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$ ont été étudiés en solution dans le cyclohexane et l'heptane.

Dans le cas des solutions cyclohexaniques, suivant le mode de refroidissement, on observe un déplacement des spectres d'absorption $S^* \longleftarrow S$. La raie O-0 se situe en 26350 cm^{-1} avec un refroidissement lent (variété monoclinique du cyclohexane) et en 26470 cm^{-1} avec un refroidissement rapide (variété cubique). Comme en absorption $T^* \longleftarrow T$ le spectre est moins finement structuré, on n'observe pas de déplacement analogue.

Dans le tableau IV-4 on trouvera les fréquences en cm^{-1} des maxima que nous avons observées ainsi que les résultats des mesures d'autres auteurs.

Si l'on remarque que la proportion de molécules portées dans l'état triplet est relativement faible (15 %) on peut prévoir un coefficient d'extinction moléculaire très élevé pour la forte bande $T^* \longleftarrow T$ en 23500 cm^{-1}.

Dans la région rouge nous n'avons pas trouvé de bandes d'absorption nettes mais l'indice d'une faible absorption dans un domaine spectral étendu. En effet, entre 7000 et 8500 Å, sur le spectrogramme relatif à la lumière diffusée par la solution cristallisée à 77°K et irradiée, on mesure une densité toujours légèrement plus faible que sur le spectrogramme correspondant à la solution non irradiée.

4) Naphtacène et Pentacène

Le naphtacène a été étudié en solution dans le nonane et le pentacène en solution dans le n décane. La solubilité de nos composés reste faible et les concentrations sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} m/l. Dans ces conditions les bandes observées en $T^* \longleftarrow T$ sont peu nombreuses et de faible intensité. Sur les schémas énergétiques (IV-5 et 6), à côté de nos résultats expérimentaux, nous avons reporté ceux de PORTER et WINDSOR (5).

TABLEAU IV-4

ANTHRACENE

Fréquences en cm^{-1} des transitions $T^* \leftarrow T$ observées.

	Porter Windsor 300°K réf. 151	Craig Ross E.P.A. à 77°K réf. 121	Nos Mesures $C_{14}H_{10}$ Cyclohexane à 77°K	Nos Mesures $C_{14}D_{10}$ heptane à 77°K
1	21370	-	21360	21410 22470
2	- 23580 -	- 23420 -	23200 23520 23920	23390 23725 24180
3	-	-	-	24570
4	24940		24875	25125
5	35710	-	-	-

Coefficient d'extinction de la bande n°2

PORTER et WINDSOR 161 ε_T = 71.500 CRAIG et ROSS 121 ε_T = 50.000

Moment de transition

HOCHSTRASSER-LOWER : bandes 2 et 4 : dans le plan de la molécule.

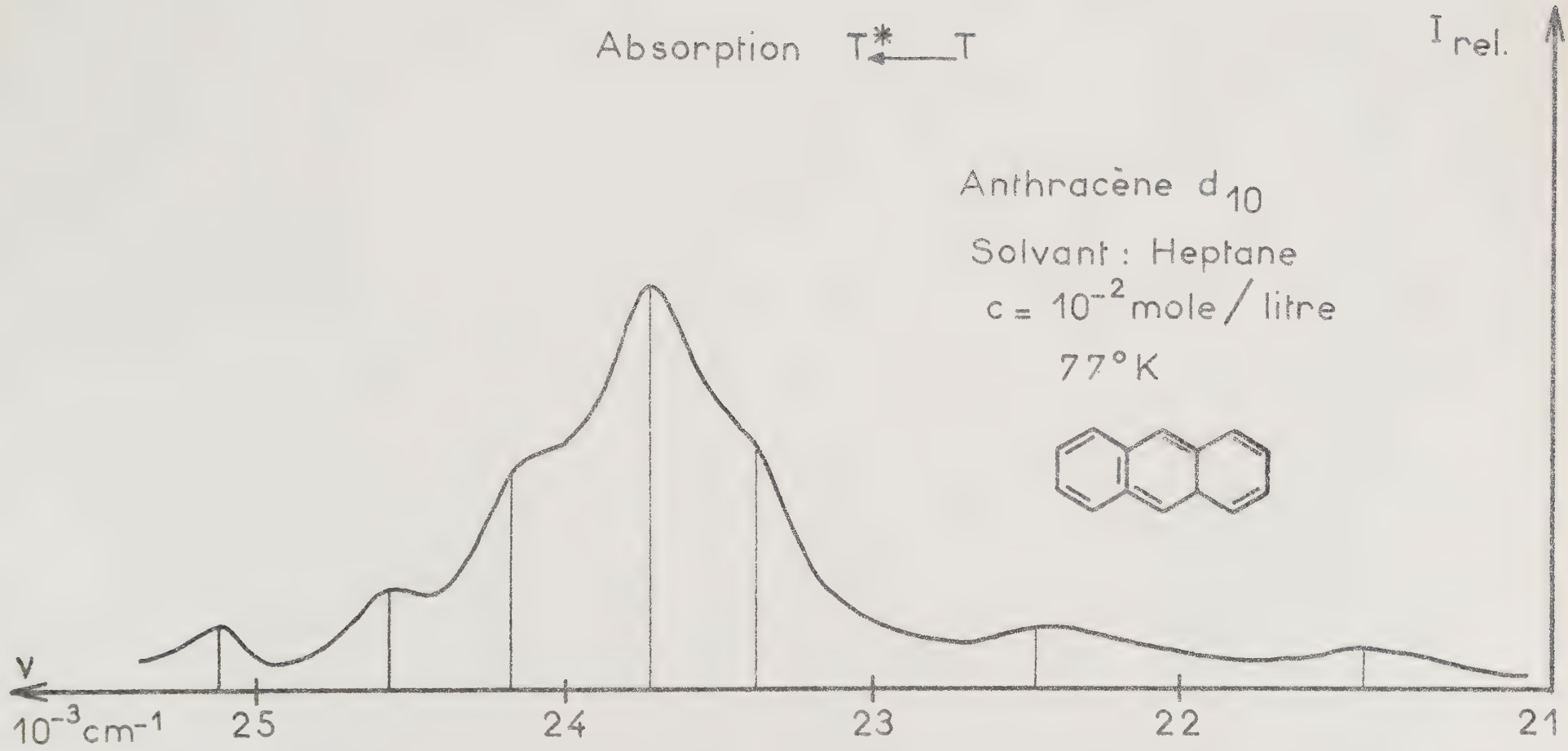

Absorption T* ← T
I rel.
Anthracène d10
Solvant : Heptane
c = 10-2 mole / litre
77° K
ν
10-3 cm-1
25
24
23
22
21

Fig. IV . 3

En absorption $S^* \leftarrow S$ on obtient des raies très fines pour le premier système de bandes $S^* \leftarrow S$ (^1L_a) du naphtacène et dont la raie 0-0 se situe en 20920 cm^{-1}. Ce système de bandes nous a gêné dans la recherche des absorptions $T^* \leftarrow T$. Les valeurs d'absorption $S^* \leftarrow S$ relatives aux solutions de pentacène dans le n-décane ont été obtenues à la température ordinaire. La valeur de 8000 cm^{-1} indiquée pour l'énergie du niveau T est tirée des travaux théoriques de Hall (22).

5) Phénanthrènes $C_{14}H_{10}$ et $C_{14}D_{10}$

Nous avons employé comme solvants l'hexane et l'heptane. Les spectres obtenus en absorption $T^* \leftarrow T$ sont très structurés et plus particulièrement celui du phénanthrène totalement deutérié, en solution dans l'heptane.

Dans le tableau IV-5 nous avons reporté les résultats de nos mesures sur le phénanthrène en solution dans l'hexane et ceux obtenus par différents auteurs.

Dans le rouge et le proche infrarouge en 8300, 7250 et 6500 Å, nous avons pu détecter des bandes de faible intensité qui disparaissent lorsque l'on arrête l'illumination (tableau IV-6). Sur la figure IV-6 on donne l'ensemble (10.000 à 35.000 cm^{-1}) du spectre d'absorption $T^* \leftarrow T$ de $C_{14}D_{10}$.

6) Chrysène

La solubilité du chrysène dans l'hexane est faible. Quoiqu'opérant sur des solutions de faible concentration, nous retrouvons les bandes fortes trouvées par les autres auteurs (tableau IV-7). Cependant pour rechercher les bandes $T^* \leftarrow T$ situées dans le rouge, nous avons employé des solutions plus concentrées dans l'E.P.A. : avec ce solvant, nous portons 40 % de molécules à l'état triplet ; il apparaît une très faible bande en 6250 Å et une bande faible vers 7300 Å. Au delà et jusqu'à 8500 Å nous n'avons pas décelé d'autres bandes.

TABLEAU IV-5

PHENANTHRENE

Fréquences en cm^{-1} des transitions $T^* \leftarrow T$ observées

	Mc Clure réf.(1)	Craig et Ross réf. (2)	Porter et Wilkinson réf. (48)	Keller Hadley réf. (14)	Nos mesures	
	E.P.A. 77°K	E.P.A. 77°K	Hexane 300°K	n.butane isopentane 77°K	Hexane 77°K	Intensité relative
1	20.280	20.280	20.830	20.410	20.100 20.580 21.190	1,00
2	21.760	21.730	22.220		21.740 22.940	0,4
3		23.200	23.360		23.250	0,2
4			25.060		24.390	

Coefficient d'extinction moléculaire de la bande n°1

KELLER-HADLEY I141 $\xi_T = 27.000$

Moment de transition

EL SAYED et PAVLOPOULOS I101 : bandes 1, 2 et 3 : parallèle au grand axe de la molécule.

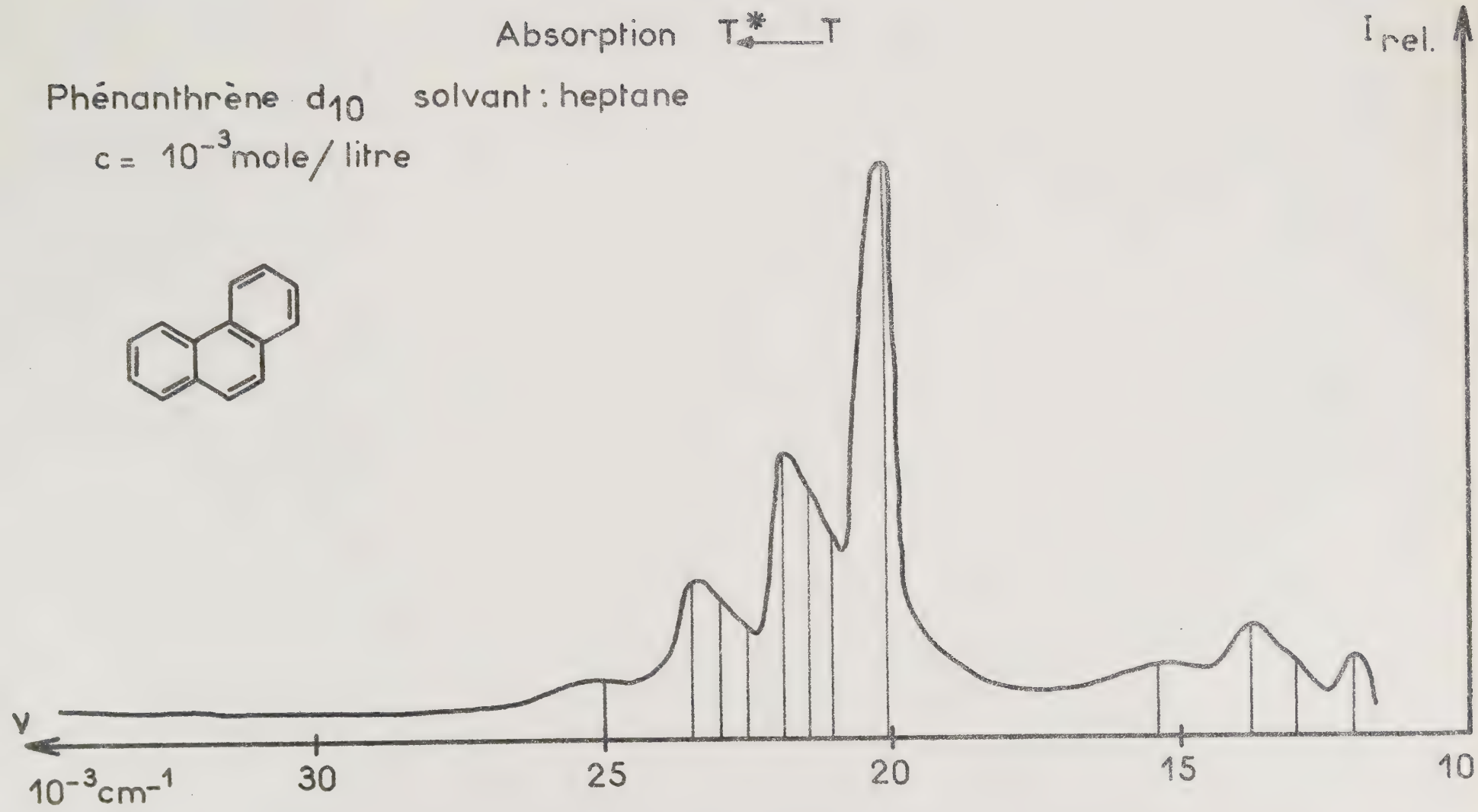

Absorption T* ← T
I rel.
Phénanthrène d10 solvant : heptane
c = 10-3 mole/ litre
ν
10-3 cm-1
30
25
20
15
10

Fig. IV . 4

TABLEAU IV-6

PHENANTHRENE : Solvant heptane à 77°K

Transitions $T^* \longleftarrow T$ observées

$C_{14}D_{10}$		$C_{14}H_{10}$	
Å	cm^{-1}	Å	cm^{-1}
8300	12000	8290	12050
7700	13000		
7250	13800	7230	13800
6500	15390	6500	15390
4970	20120	4960	20160
4940	20240	4920	20320
4870	20540	4850	20620
4750	21050	4740	21100
4675	21440	4650	21510
4570	21880	4550	21980
4430	22570	4430	22570
4350	23000	4350	23000
4260	23470	4280	23360
4090	24450	4050	24390
4000	25000		

7) Triphénylène

Nous avons étudié le triphénylène en solution dans l'hexane. Dans un premier temps nous avons opéré avec un échantillon purifié par chromatographie sur colonne d'alumine [23]. En plus des bandes déjà trouvées par PORTER et WINDSOR [5], en 23150 et 24480 cm^{-1} et vers 27000 cm^{-1}, nous détectons une très faible bande vers 5800 Å. Cependant, en collaboration avec E. MUEL et B. LAVALETTE [24] nous avons montré que cet échantillon de triphénylène contenait une impureté

(chrysène) qu'on ne pouvait séparer par chromatographie sur colonne d'alumine, mais qui se séparait par chromatographie sur papier acétylé.

TABLEAU IV-7

CHRYSENE

Fréquences (en cm^{-1}) des transitions $T^{*} \longleftarrow T$ observées

	CRAIG Ross réf. I2I	Porter Windsor réf. I5I	Nos Mesures	
			E.P.A. 77°K	I. relative
1			13,700	0,06
			16,000	0,03
2	17.150	17.540	17,240	1,0
	17.750		17.860	0,6
	18.500		18.690	0,3
3	24.630	24.940	25.000	0,12
	26.000	26.460	26320	0,10

Coefficient d'extinction de la bande n° 1

PORTER et WINDSOR I5I ε_T = 8.800

La faible bande en 5800 Å (17300 cm^{-1}) devait être attribuée à l'impureté qui, lors du refroidissement, était éjectée à la surface de la solution gelée (voir chap. II). C'est pourquoi nous n'avons pas retrouvé cette bande avec du triphénylène purifié.

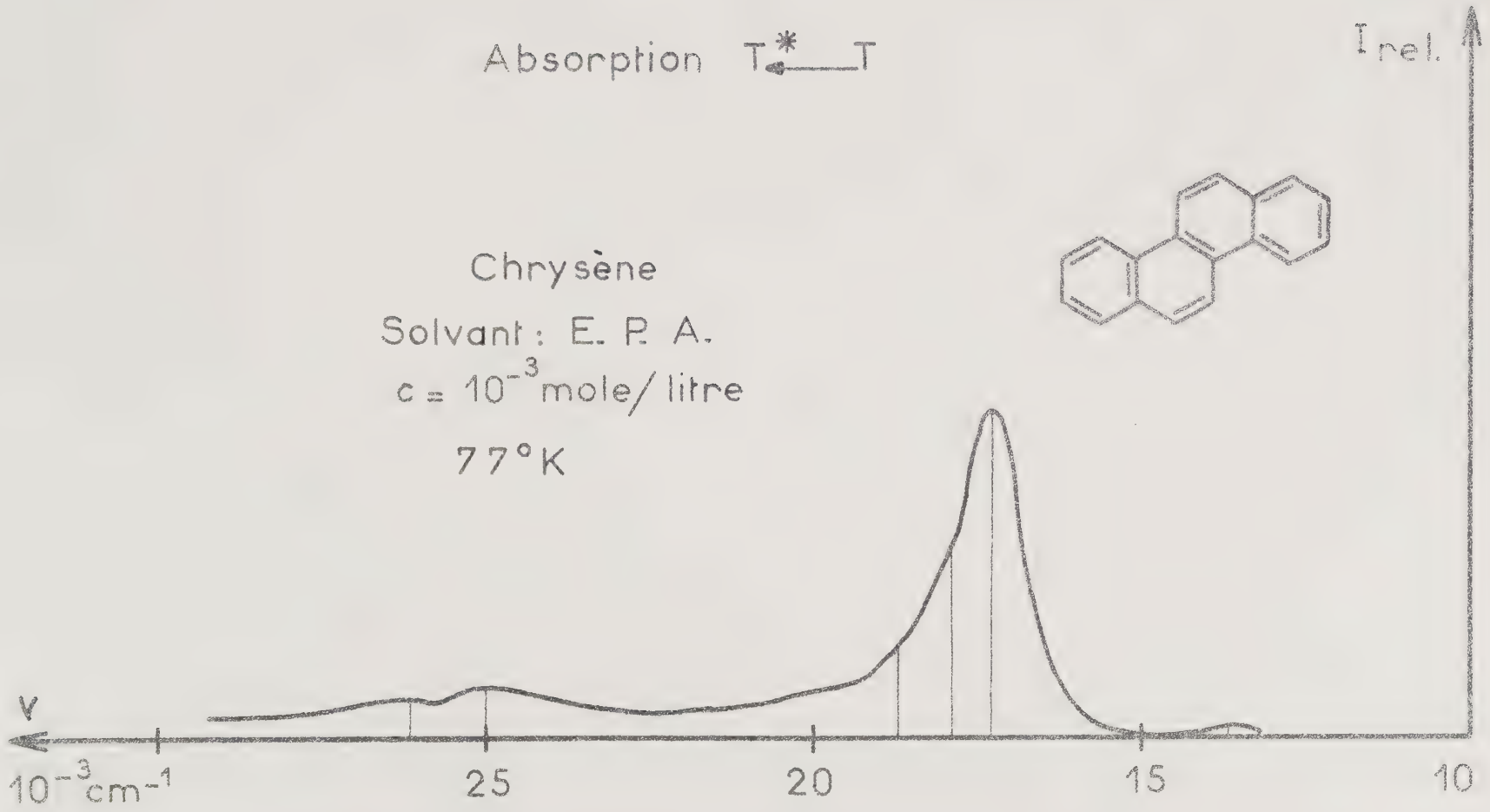

Absorption T* — T
I rel.
Chrysène
Solvant : E. P. A.
c = 10⁻³ mole/ litre
77°K
ν
10⁻³ cm⁻¹
25
20
15
10

Fig. IV . 5

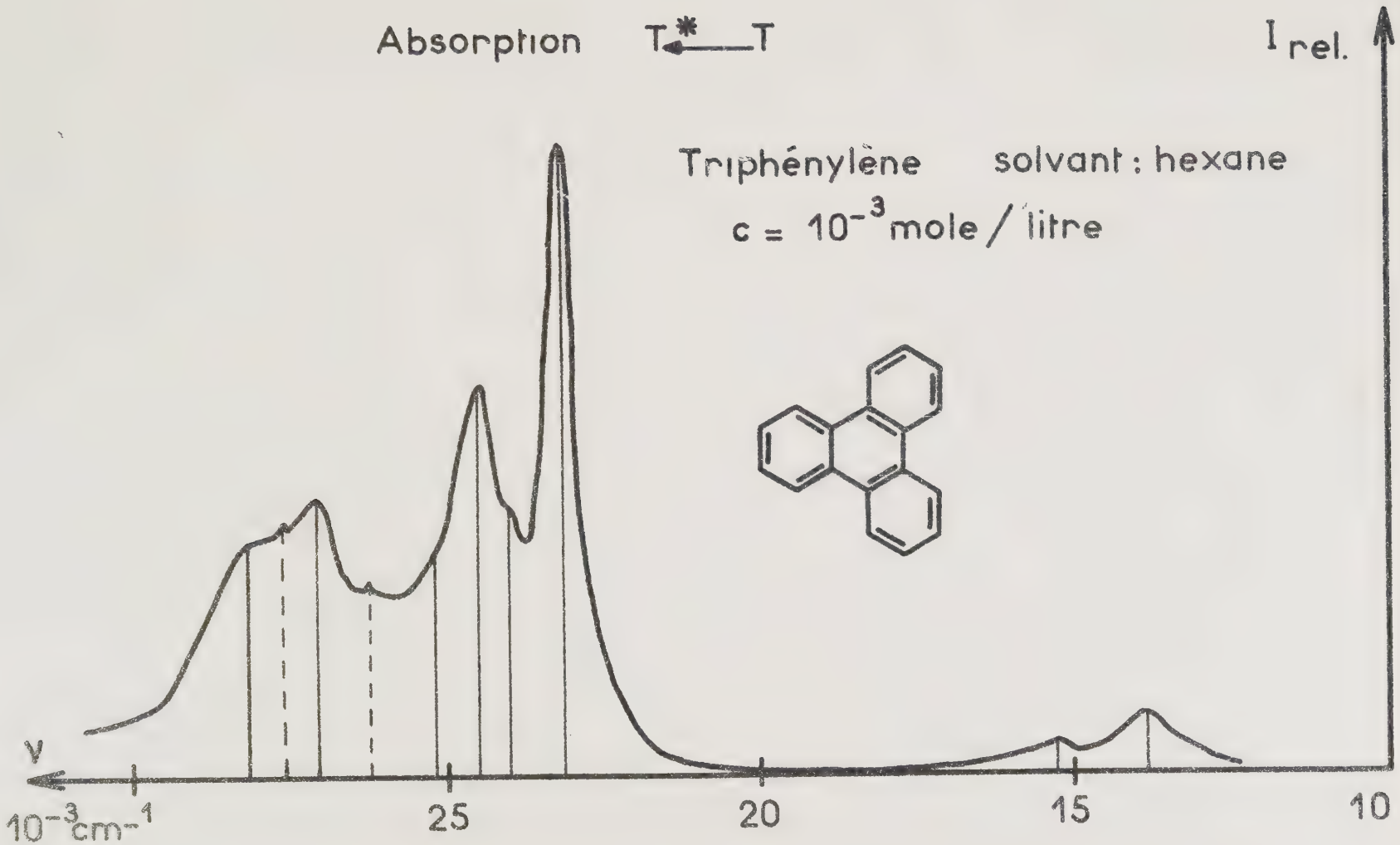

Absorption T*—T
I rel.
Triphénylène solvant : hexane
c = 10⁻³ mole / litre
ν
10⁻³cm⁻¹
25
20
15
10

Fig. IV.6

Si l'on utilise des solutions étendues de triphénylène dans l'hexane (c= 10^{-3} m/l) les bandes d'absorption $S^* \leftarrow S$ sont très fines et nous avons obtenu en 29120 cm^{-1} la fréquence de la bande 0-0 par "la méthode du miroir". Sous l'effet d'une irradiation ultra-violette, ces bandes $S^* \leftarrow S$ disparaissent presque complètement et réapparaissent lorsqu'on supprime l'excitation. Ceci montre que nous accumulons entre 85 à 100 %(Tableau IV-1) de molécules dans l'état triplet le plus bas.

En absorption $T^* \leftarrow T$, en plus des bandes fortes en 23150 cm^{-1} et 24480 cm^{-1} on trouve deux bandes larges : 3690 (27100 cm^{-1}) et 3545 (28200 cm^{-1}), sur lesquelles se surimposent deux raies fines en 3810 Å et 3620 Å, observées également par Z. RUZIEWICKZ en 1965 I25I.

TABLEAU IV-8

TRIPHENYLENE

Fréquences (en cm^{-1}) des transitions $T^* \leftarrow T$

Porter Windsor Hexane 300°K réf. I5I	Ruziewickz hexane à 77°K réf. I25I	Nos Mesures hexane 77°K	Nos Mesures Intensité relative
		13850	
		15270	
23360	23110	23150	1,00
		24000	0,42 - Ep^{1t}
24750	24440	24480	0,62
		25250	0,33 - Ep^{1t}
	26230	26250	raie fine
		27100	0,4
	27630	27620	raie fine
		28200	0,35

8) -1-2-Benzanthracène

Nous avons opéré avec des solutions dans le nonane, l'heptane et l'E.P.A.

Comme dans le chrysène, qu'il s'agisse de solutions paraffiniques ou de solutions dans l'E.P.A., on observe la même structure générale des bandes ; mais avec des solutions vitreuses plus concentrées, on obtient des bandes de plus forte intensité.

TABLEAU IV-9

1 - 2 - BENZANTHRACENE

Fréquences (en cm^{-1}) des transitions $T^* \longleftarrow T$

Craig et Ross E.P.A. 77°K I2I	Porter Win dsor Paraffine 300°K I5I	Labhart hexane à 300°K I26I	Nos mesures E.P.A. 77°K
			14100
			15500
17000			16950
	18520		18400
20450	20620	20830	20450
21100			21190
21700	21690	21740	21700
23250	23010	23000	23000
	24100	24100	24330
			26040
		27780	
		33900	

Coefficient d'extinction moléculaire de la bande en 20830 cm^{-1} d'après LABHART I26I ε_T = 25.000

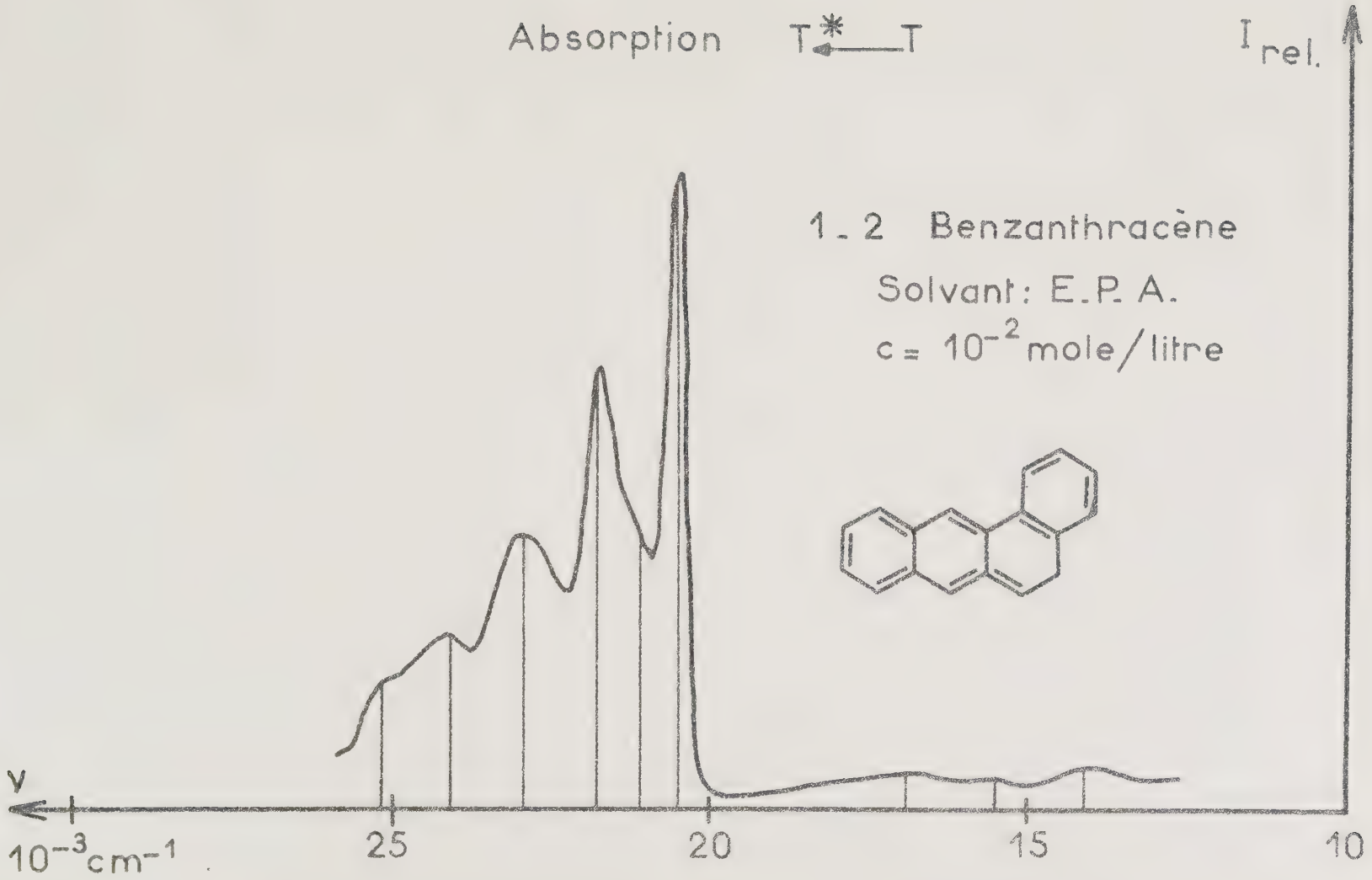

Absorption T* ← T
I rel.
1 . 2 Benzanthracène
Solvant : E.P. A.
c = 10⁻² mole/litre
ν
10⁻³ cm⁻¹
25
20
15
10

Fig. IV . 7

Dans le rouge nous avons pu observer une légère absorption en 7100 Å (14100 cm^{-1}) une bande excessivement faible vers 6450 (15500 cm^{-1}) et une bande faible à 5900 Å (16950 cm^{-1}).

L'ensemble des résultats figure sur le tableau IV-9, la figure IV-7 et le schéma IV-9. Sur le schéma nous avons reporté les valeurs trouvées par PORTER et WINDSOR [5] et par H. LABHART en 1964 [26].

9) Dérivés du naphtalène

Pour pouvoir comparer le naphtalène à ses dérivés monosubstitués, nous avons pris le même solvant, ici le cyclohexane . Pour des questions de solubilité, nous avons parfois utilisé un mélange d'éther-pentane en proportion 1-1. Nous avons étudié les dérivés du naphtalène désignés ci-dessous : les chloronaphtalènes (1 et 2 ou α et β) les bromonaphtalènes (1 et 2) le 1 méthyl-naphtalène, le 1 naphtonitrile et la 1-naphtaldéhyde.

On constate qu'avec les solutions cyclohexaniques, les bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$ sont plus larges que celles obtenues dans le cas du naphtalène : des études récentes de la luminescence [27] ont effectivement montré que les meilleurs solvants de ces dérivés étaient les isoparaffines et non le cyclohexane. Malgré la largeur de ces bandes on constate toujours qu'elles sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes par rapport à celles du naphtalène.

Dans le cas des dérivés chloro et bromo les bandes $T^* \leftarrow T$ dûes aux dérivés β sont plus intenses et plus structurées que les bandes relatives aux dérivés α.

Dans le cas du naphtonitrile, on trouve des résultats différents suivant que le solvant est polaire (E.P.) ou non polaire (cyclohexane).

TABLEAU IV-10

Dérivés du NAPHTALENE

Longueurs d'onde en Å des transitions $T^* \leftarrow T$

	Mc Clure réf. I1I	Porter Wilkinson réf. I48I	Porter Hoffman réf. I44I	Nos mesures à 77°K cyclo hexane	Ether pentane	I rel.
1 Chloro naphtalène			4200	4135 3190	4190 3955 3745	1,0 0,6 0,1
2 Chloro naphtalène	4207 3968		4200	4140 4110 3925 3900 3700		1,0 0,6 0,20
1 bromo naphtalène		4190 3980 3750	4240	4145 3920	4155 3930	1,0 0,5
2 bromo naphtalène	4218	4175 3940 3720	4250	4170 3900 3700		1,0 0,55 0,1
1 méthyl naphtalène		4220(1) 3990 3800	37	4155 3930 3700		1,00 0,6 0,1

(1) Porter et Windsor réf. I5I

TABLEAU IV - 11

Dérivés du NAPHTALENE

Longueurs d'onde en Å des transitions $T^* \leftarrow T$

1 - Naphthaldehyde		1 - Naphtonitrile	
Cyclohexane 77°K	Ether-Pentane 77°K	Cyclohexane 77°K	Ether-Pentane 77°K
	4,400 mf		4,450 mF
	4,250 tf		4,235 mF
4125 m	4,120 f	4130 m	4,120 mF
4050 f	4,030 f	3,900 tf	3,870 f
3870 f	3,870 tf		
3800 tf			

m F, moyennement forte ; m, moyenne ; f, faible ; tf, très faible.

10) Diphenyle, Fluorene et Carbazole

Nous avons étudié le diphényl, le fluorène et le carbazole en solution dans le cyclohexane. DUBARRY I28I et HECKMANN I29I ont montré que les phosphorescences de ces composés dans l'E.P.A. étaient analogues ; mais n'est avec des solutions paraffiniques que les spectres de luminescence de ces composés sont le plus finement structurés I30I.

Les fréquences des maxima des bandes observées pour le diphényle et le fluorène sont reportées dans le tableau IV-12 les bandes observées entre 4300 et 3950 Å sont des bandes fines et de faible intensité.

Dans le cas du carbazole, nous observons une bande faible vers 5000 Å et des bandes très faibles vers 7200 Å et 8500 Å. Nous pensons que ces bandes doivent être attribuées au phénanthrène qui se trouve en impureté dans le carbazole.

TABLEAU IV-12

FLUORENE et DIPHENYLE

Fréquences en cm^{-1} des transitions $T^* \leftarrow T$ observées

	CRAIG ROSS réf. I2I	PORTER WINDSOR réf. I5I	Nos Mesures solvant cyclohexane 77°K	Nos Mesures Intensité relative
FLUORENE		19.880		
	23.750	absorption continue	23.300 23.530 23.900 24.500	bandes faibles et
	25.300		25.200	fines
	25.800	26.150	25.770 26.810 27.150	1,00 Epaulement 0,3
DIPHENYLE		27.130 28.410	26.500 27.100 27.800 28.600	0,5 1,00 0,5 Ep 1t 0,3 (large)

II - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le mémoire théorique le plus complet sur les niveaux triplets excités et sur les bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$ a été publié en 1956 par PARISER [31], encore ne traite-t-il que des polyacènes linéaires. On trouve également dans la littérature, des résultats isolés, relatifs aux niveaux triplets supérieurs de certaines molécules. Par exemple, PEACOK et WILKINSON (1964) [32] ont calculé les énergies des quatre premiers niveaux triplets de certains polyacènes linéaires.

KEARNS [33] a bien calculé les premiers niveaux ^3B_a, ^3B_b et ^3L_b pour l'ensemble des carbures catacondensés, mais les transitions correspondantes ($^3L_a \longrightarrow {}^3B_a$, ^3B_b, ^3L_b) sont quasi-interdites parce que du type $u \longleftrightarrow u$.

On pourrait donc essayer d'interpréter les spectres relatifs aux polyacènes à partir des résultats de PARISER. L'extension aux autres composés resterait délicate, car certaines des molécules étudiées n'appartiennent plus au même groupe de symétrie D_{2h} des polyacènes. C'est pourquoi nous avons préféré calculer les transitions triplet-triplet en adaptant le modèle de l'électron libre (F.E.M.) que PLATT [34] avait déjà utilisé dans le cas des transitions $S^* \leftarrow S$. Quoique le modèle de l'électron libre de PLATT ait été amélioré par la suite [35] [36], il n'en reste pas moins que les résultats sont certainement moins précis que ceux obtenus à partir de méthodes plus élaborées. Elle conduit rapidement à une classification des états électroniques où l'on trouve la correspondance entre les états excités S^* de molécules aromatiques de même type et entre les états excités S^* d'une molécule et de ses dérivés. C'est pourquoi la notation de PLATT est de plus en plus utilisée en ce qui concerne les niveaux singulets.

Après avoir rappelé brièvement le principe du modèle de PLATT et ses notations, nous montrerons comment nous l'avons appliqué aux transitions triplet-triplet. Nous terminerons par une comparaison de o nos résultats expérimentaux avec les prévisions du modèle de l'électron libre et les résultats d'autres travaux théoriques.

A) MODELE DE L'ELECTRON LIBRE DE PLATT (free electron-model)

On admet que les électrons π peuvent se déplacer librement le long d'un système de double liaisons conjuguées et que le potentiel est constant en tous les points du circuit. PLATT ajoute : "la classification des orbitales des électrons dans un système catacondensé est la même que celle des orbitales d'un électron libre en mouvement dans un anneau à une dimension, le potentiel restant constant tout le long du périmètre". Ce périmètre est considéré en première approximation comme un cercle et l'on est ramené au problème du rotateur plan. Les fonctions d'onde sont $\Psi_n = e^{iq\varphi}$ où le nombre quantique orbital q peut prendre les valeurs 0, $\pm$ 1, $\pm$ 2.... ; φ est l'angle polaire. A chaque fonction Ψ_n est associée l'énergie $E_n = q^2h^2/2m\ell^2$ où h est la constante de PLANCK ; m, la masse de l'électron et l, la longueur du périmètre.

Le niveau q = 0 excepté, tous les autres niveaux sont doublement dégénérés à cause des deux sens de rotation possibles de l'électron le long du périmètre. Dans la figure IV-8 nous avons reproduit à gauche, la disposition des orbitales pour un système à 18 électrons (cas d'un hydrocarbure catacondensé à 4 cycles par exemple).

Le niveau occupé le plus élevé a pour nombre quantique q = n, n étant le $n^{ième}$ niveau à partir du niveau q = o. PLATT désigne par les lettres f, e, d, c.... les niveaux occupés de nombres quantiques q = n, n-1, n-2, n-3, les niveaux libres de nombres quantiques n+1, n+2, n+3 sont désignés par g, h, i...

Le nombre quantique total du système Q est égal à la somme des q (ou -q suivant le sens de rotation de l'électron) des différents niveaux. Ainsi pour des couches fermées (4 ou 2 électrons) Q est nul.

Configurations électroniques

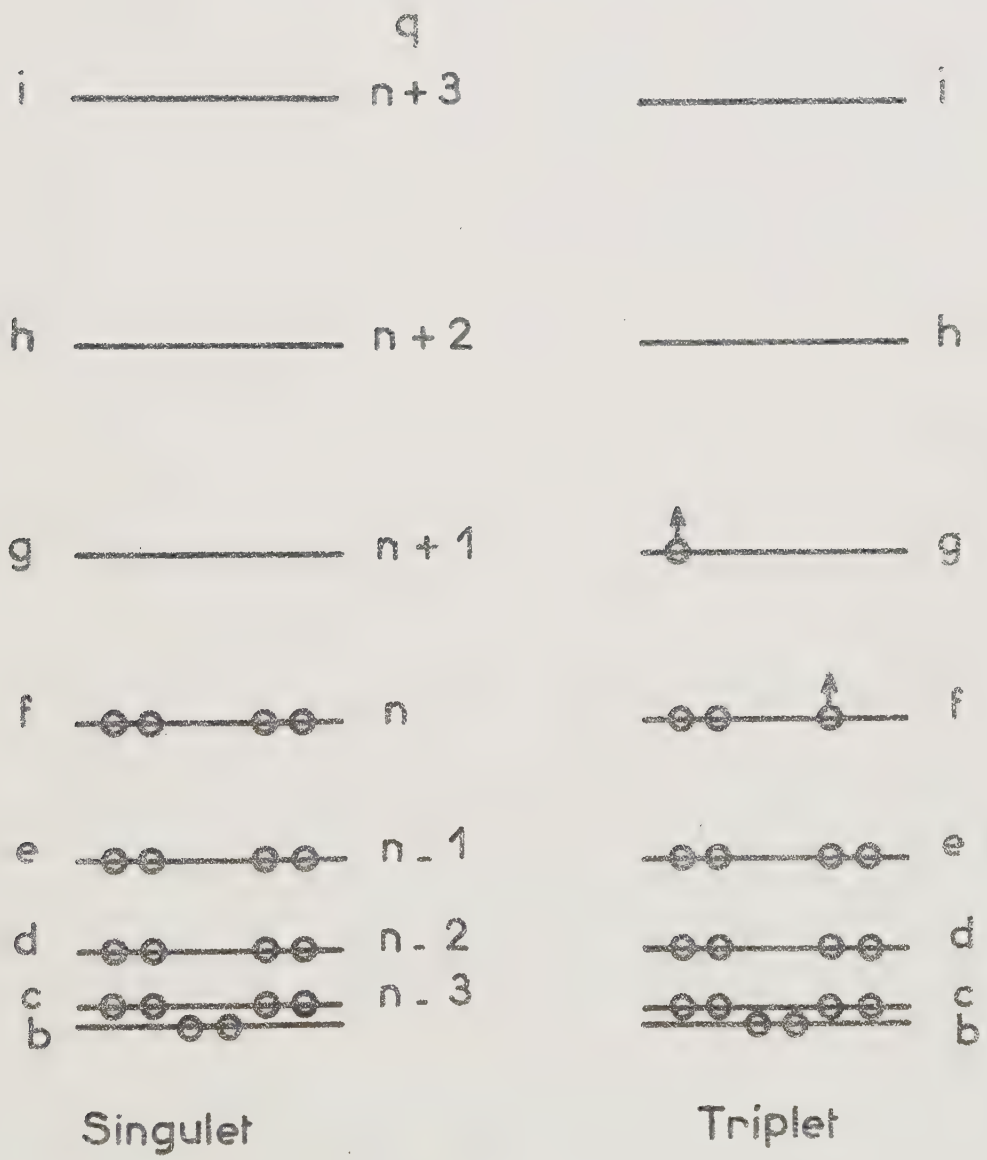


Fig. IV.8

La classification de PLATT est basée sur la valeur du nombre quantique total Q. A, Q = O correspond l'état fondamental ^1A. Les états correspondants à Q = 1, 2, 3, 4... sont appelés états B, C, D, E... et ceux qui correspondent à Q = 2n-2, 2n-1, 2n, 2n+1, 2n+2 sont appelés I, J, K, L, M.

Mais comme d'une part le périmètre n'est pas un cercle, et d'autre part le potentiel dû aux atomes situés sur le périmètre n'est plus constant mais périodique, PLATT désigne alors par les indices a et b les deux états correspondant à une même valeur de Q. Cette levée de la dégénérescence peut s'expliquer à partir des fonctions d'ondes dégénérées pour une valeur donnée de q :

$$\Psi_+ = e^{iq\varphi} \qquad \text{et} \quad \Psi_- = e^{-iq\varphi}$$

Ψ_a et Ψ_b correspondent alors aux deux combinaisons linéaires :

$$\Psi_a = \frac{e^{iq\varphi} + e^{-iq\varphi}}{2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos(q\varphi)$$

$$\Psi_b = \frac{e^{iq\varphi} - e^{-iq\varphi}}{2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin(q\varphi)$$

Passons aux transitions entre ces différents niveaux. Le passage d'un électron du niveau f (q=n) au niveau g (q=n+1) s'accompagne de deux variations de Q, $\Delta Q = 2n+1$ ou $\Delta Q = 1$ suivant que les valeurs finales et initiales de q sont de même signe ou de signe contraire. A ces valeurs correspondent les états L_a et L_b pour $\Delta Q = 2n+1$ et B_a et B_b pour $\Delta Q = 1$.

Dans le tableau IV-13 nous donnons les différentes transitions à partir de l'état normal, la configuration électronique finale après le saut d'un électron et les états correspondants.

TABLEAU IV-13

TRANSITIONS-CONFIGURATIONS et ETATS SINGULETS
DES HYDROCARBURES CATACONDENSES

Δq	transition	Configuration	ΔQ	Etats
0		f^4	0	^1A
1	f ⟶ g	f^3g	2n+1	^1L_a, ^1L_b
			1	^1B_a, ^1B_b
2	e ⟶ g	e^3f^4g	2n	^1K_a, ^1K_b
			2	^1C_a, ^1C_b
	f ⟶ h	f^3h	2n+2	^1M_a, ^1M_b
			2	^1C_a, ^1C_b
3	d ⟶ g	$d^3e^4f^4g$	2n-1	^1J_a, ^1J_b
			3	^1D_a, ^1D_b
	e ⟶ h	e^3f^4h	2n+1	^1L_a, ^1L_b
			3	^1D_a, ^1D_b
	f ⟶ i	f^3i	2n+3	^1N_a, ^1N_b
			3	^1D_a, ^1D_b
4	c ⟶ g	$c^3d^4e^4f^4g$	2n-2	^1I_a, ^1I_b
			4	^1E_a, ^1E_b
	d ⟶ h	$d^3e^4f^4h$	2n	^1K_a, ^1K_b
			4	^1E_a, ^1E_b
	e ⟶ i	e^3f^4i	2n+2	^1M_a, ^1M_b
			4	^1E_a, ^1E_b
	f ⟶ j	f^3j	2n+4	^1O_a, ^1O_b
			4	^1E_a, ^1E_b

B) LE MODELE DE PLATT- APPLICATION AUX TRANSITIONS $T^* \leftarrow T$

Toujours dans la notation de PLATT, c'est l'état ^3L_a qui est l'état triplet le plus bas pour toutes les molécules qui nous intéressent ici, la configuration électronique correspondante doit s'écrire $c^4 f^3 g$.

Par analogie avec notre théorie du modèle métallique étendue aux états triplets des colorants, nous admettrons que les transitions triplet-triplet se font à partir du niveau ^3L_a de configuration $f^3 g$, (que nous avons reproduite à droite sur la figure IV-8) les spins des électrons f et g étant parallèles. Comme il s'agit ici uniquement de transition triplet-triplet l'électron passant d'un niveau à un autre doit conserver son spin. Cette restriction supprime les transitions telles que f ⟶ g et e ⟶ h.

Dans le tableau IV, nous avons réuni toutes les transitions $T^* \leftarrow T$ possibles. Comme dans le cas du modèle métallique, on trouve des "transitions de lacune", elles correspondent au passage de l'électron d'un niveau occupé à un niveau insuffisamment occupé, f ou g. Dans le cas des colorants nous avons montré que de telles transitions sont peu probables. Par analogie avec le cas des colorants nous admettrons qu'il en est de même ici pour des transitions de lacune et pour celles dont le niveau de départ est au-dessous des niveaux f et g.

Pour désigner les états, nous avons appliqué la règle de PLATT qui fait intervenir le nombre quantique total orbital Q que nous avons calculé dans chaque cas en prenant pour Q la valeur 2n+1 dans l'état ^3L_a.

Comme dans le cas des colorants, on remarquera sur le tableau IV-14 que certaines transitions aboutissent à des configurations qui ne figurent pas sur le tableau IV-13.

TABLEAU IV-14

TRANSITIONS - CONFIGURATIONS et ETATS TRIPLETS

Δq	Transitions	Configurations	Etats
0		$f^3 g$	^3L_a
1	$g \longrightarrow h$	$f^3 h$	^3C_a ^3C ^3M_a ^3M_b
1 *	$e \longrightarrow f$	$e^3 f^4 g$	^3K_a ^3K_b ^3C_a ^3C_b
2	$g \longrightarrow i$	$f^3 i$	^3D_a ^3D_b ^3N_a ^3N_b
2	$f \longrightarrow h$	$f^2 g\ h$	^3B_a ^3B_b ^3J_a ^3J_b
2 *	$e \longrightarrow g$	$e^3 f^3 g^2$	^3B_a ^3B_b ^3J_a ^3J_b
3	$f \longrightarrow i$	$f^2 g\ i$	^3C_a ^3C_b ^3J_a ^3J_b
3	$g \longrightarrow j$	$f^3 j$	^3E_a ^3E_b ^3O_a ^3O_b
3 *	$c \longrightarrow f$	$c^3 d^4 e^4 f^4 g$	^3E_a ^3E_b ^3I_a ^3I_b
3 *	$d \longrightarrow g$	$d^3 e^4 f^3 g^2$	^3C_a ^3C_b ^3I_a ^3I_b
2 *	$d \longrightarrow f$	$d^3 e^4 f^4$	^3D_a ^3D_b ^3J_a ^3J_b

Pour les configurations communes aux deux tableaux (IV-13 et 14) nous obtenons la même notation que l'on parte du niveau singulet ^1A ou bien du niveau triplet ^3L_a.

Essai de calcul des transitions $T^* \longleftarrow T$

On peut calculer une valeur approchée de l'énergie des niveaux triplets, en posant, avec PLATT, que l'énergie $E_{T(q)}$ du niveau de moment orbital q est donnée par

$$E_{T(q)} = A' q^2 + B$$

où A' et B sont des constantes, A' dépendant comme dans le cas des singulets de la longueur du circuit des électrons dans la molécule, évidemment à l'état triplet.

Si on connaissait le périmètre du circuit dans l'état triplet on pourrait donc calculer toutes les énergies des transitions $T^* \longleftarrow T$, comme PLATT l'a fait dans le cas des transitions $S^* \longleftarrow S$. Mais on peut ignorer la valeur du périmètre et considérer la constante A' comme un paramètre empirique qu'on déduira à partir d'une fréquence d'absorption expérimentale pour laquelle on connait les valeurs du nombre quantique orbital dans les niveaux initial et final.

Nous admettrons, toujours par analogie avec le modèle métallique, que la transition $g \longrightarrow h$ est celle qui correspond à la bande d'absorption $T^* \longleftarrow T$ la plus intense que nous avons observée.

Dans cette hypothèse, l'énergie $\Delta E\ (g \longrightarrow h)$ qui correspond à la transition $g \longrightarrow h$ est égale à : $\Delta E\ (g \longrightarrow h) = A'\ (2n+3)$ et si ν_{1T} est la valeur expérimentale en cm^{-1}, relative à la bande $g \longrightarrow h$, on en déduit

$$A' = \frac{\nu_{1T}}{2n+3}$$

Ainsi, pour une transition d'un niveau de nombre quantique orbital k à celui de nombre quantique l, on aura :

$$\nu_T\ (k \longrightarrow \ell) = \frac{\nu_{1T}}{2n+3}\ (\ell - k)\ (\ell + k) = \frac{\nu_{1T}}{2n+3}\ (\ell^2 - k^2)$$

Dans le tableau IV-15 nous donnons les valeurs de $l^2 - k^2$ pour différentes valeurs de n.

TABLEAU IV-15

q	Transitions	Etats	n = 1	2	3	4	5
0		^3L_a					
1*	e ⟶ f	C , K	1	3	5	7	9
1	g ⟶ h	C ,	5	7	9	11	13
2*	d ⟶ f	D , J	-	4	8	12	16
2*	e ⟶ g	B , J	4	8	12	16	20
2	f ⟶ h	B , J	8	12	16	20	24
2	g ⟶ i	D ,	12	16	20	24	28
3*	c ⟶ f	E , I	-	-	9	15	21
3*	d ⟶ g	C , I	-	9	15	21	27
3	f ⟶ i	C , I	15	21	27	33	39
3	g ⟶ j	E ,	21	27	33	39	45

Dans le cas des transitions $S^* \longleftarrow S$, nous avons vu qu'à chaque transition ou "saut d'électron" on pouvait faire correspondre quatre états possibles (par exemple L_a, L_b, B_a et B_b pour la transition f ⟶ g. Ceci parce que les niveaux d, e, f, g sont déterminés d'une façon tout à fait théorique.

Au contraire, dans le cas des transitions triplet-triplet nous déterminons la position des niveaux d, e, f, g, à partir d'une donnée expérimentale. Cela revient à choisir l'un des deux états dégénérés, c'est-à-dire qu'il ne correspondra qu'un seul état pour une valeur de Q déterminée. Les transitions entre les différents niveaux d, e, f, g... conduiront donc à deux états possibles, car il faut tenir compte du sens de rotation des électrons. Ainsi, la valeur calculée ci-dessus $\nu_{k \longrightarrow l}$ pour la transition $k \longrightarrow l$ représentera l'énergie moyenne de deux transitions triplet-triplet possibles. Cependant, pour k = g et ℓ = g, c'est-à-dire pour des transitions ou intervient le niveau g, on n'obtiendra qu'un seul état.

Il en sera de même lorsque la valeur de Q est identique pour les deux états considérés (par exemple, les états E (Q=4) et I (Q=2n-2) ont leur nombre quantique total égal, et par suite seront confondus, pour n = 3).

Ce qui nous intéresse ici, n'est pas tant la valeur des énergies des différents états triplets mais leur classification. Aussi, nous allons maintenant essayer de trancher entre les quatre états triplets possibles que nous avons fait figurer sur le tableau IV-14 pour une transition électronique entre deux niveaux.

Nous envisagerons cette question d'une façon générale, puis nous l'approfondirons en examinant les composés étudiés un à un.

Transition $g \longrightarrow h$ ($\Delta q = 1$)

La configuration électronique finale.....f^3h correspond aux états C ou M de PLATT. L'examen des schémas va nous permettre d'éliminer un de ces deux états ; en effet, d'après PLATT I34I les états ^1K ou ^1M doivent se trouver au voisinage du niveau ^1B_b dont l'énergie est soit égale soit inférieure à l'état triplet ^3C ou ^3M. Comme le niveau triplet est toujours au-dessous du singulet correspondant, on voit qu'il ne peut être question de niveau ^3M. L'état triplet qu'on atteint par la transition $g \longrightarrow h$ ne peut être qu'un état ^3C.

Si l'on tient compte des moments de transition , à la bande $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ doit correspondre un moment parallèle au grand axe de la molécule tandis que le moment de la transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$ doit être parallèle au petit axe. L'étude expérimentale de la polarisation de la transition ($g \longrightarrow h$) montre que le moment de cette transition doit être parallèle au grand axe de la molécule I10I I12I I13I. C'est pourquoi nous identifions la bande d'absorption $T^* \longleftarrow T$ de plus forte intensité avec la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$.

Dans tout ce qui suit la transition $g \longrightarrow h$ correspond à la classification $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$, et le moment de cette transition sera toujours parallèle au grand axe de la molécule considérée.

Transition $e \longrightarrow f$ $\Delta_q = 1$

Cette transition doit être permise, car $\Delta_q = 1$, mais de faible intensité (transition de lacune). Sur le tableau IV-14 nous voyons que cette transition aboutit à la configuration électronique.... $e^3 f^4 g$ qui est celle des états ^3C ou ^3K et la valeur calculée devra être considérée comme la moyenne de deux niveaux.

Autres transitions

a) Transitions absolument interdites ($\Delta_q = o$)

Les niveaux ^3B_a, ^3B_b et ^3L_b de PLATT appartiennent également à la configuration électronique $e^4 f^3 \longrightarrow g$. Ils ne peuvent donc être atteints par absorption $T^* \longleftarrow T$ puisqu'ils correspondent à $\Delta_q = o$; on ne pourrait les atteindre qu'à partir des absorptions $T \longleftarrow S$ fortement interdites par la règle de multiplicité. Ces niveaux ont été calculés par KEARNS I33I et HAM et RUEDENBERG I38I.

b) Transitions $f \longrightarrow h$, $e \longrightarrow g$, $d \longrightarrow f$, et $g \longrightarrow i$ ($\Delta q = 2$)

Aux deux premières transitions correspondent les états ^3E ou ^3J, aux deux autres les états ^3D ou ^3J et l'état ^3D.

La transition $g \longrightarrow i$ est située trop loin dans l'U.V. hors du domaine de nos recherches ; nous ne la considèrerons pas ici.

La transition $d \longrightarrow f$ permet d'atteindre soit le niveau ^3D soit le niveau ^3J. Nous ne pouvons actuellement trancher entre les deux notations.

De même, nous ne pouvons trancher entre les niveaux ^3B, ou ^3J, états triplets atteints à partir des transitions $f \longrightarrow h$ et $e \longrightarrow g$ car les états singulets correspondants n'existent pas. On peut penser, par analogie avec les colorants, que ces transitions $^3B \longleftarrow {}^3L_a$ et $^3J \longleftarrow {}^3L_a$ sont interdites.

c) transitions $\Delta q=3$

Nous n'envisagerons ici que la transition $c \longrightarrow f$ à laquelle correspondent les états ^3E et ^3I ; les autres transitions $\Delta_q=3$ étant situées dans l'U.V. ne seront pas examinées.

Nous allons maintenant chercher à identifier ces différentes transitions dans les spectres d'absorption $T^* \longleftarrow T$ que nous avons obtenus avec différents hydrocarbures aromatiques.

III - VERIFICATIONS EXPERIMENTALES

BENZENE

Triplet excité supérieur : Etat ^3C_b

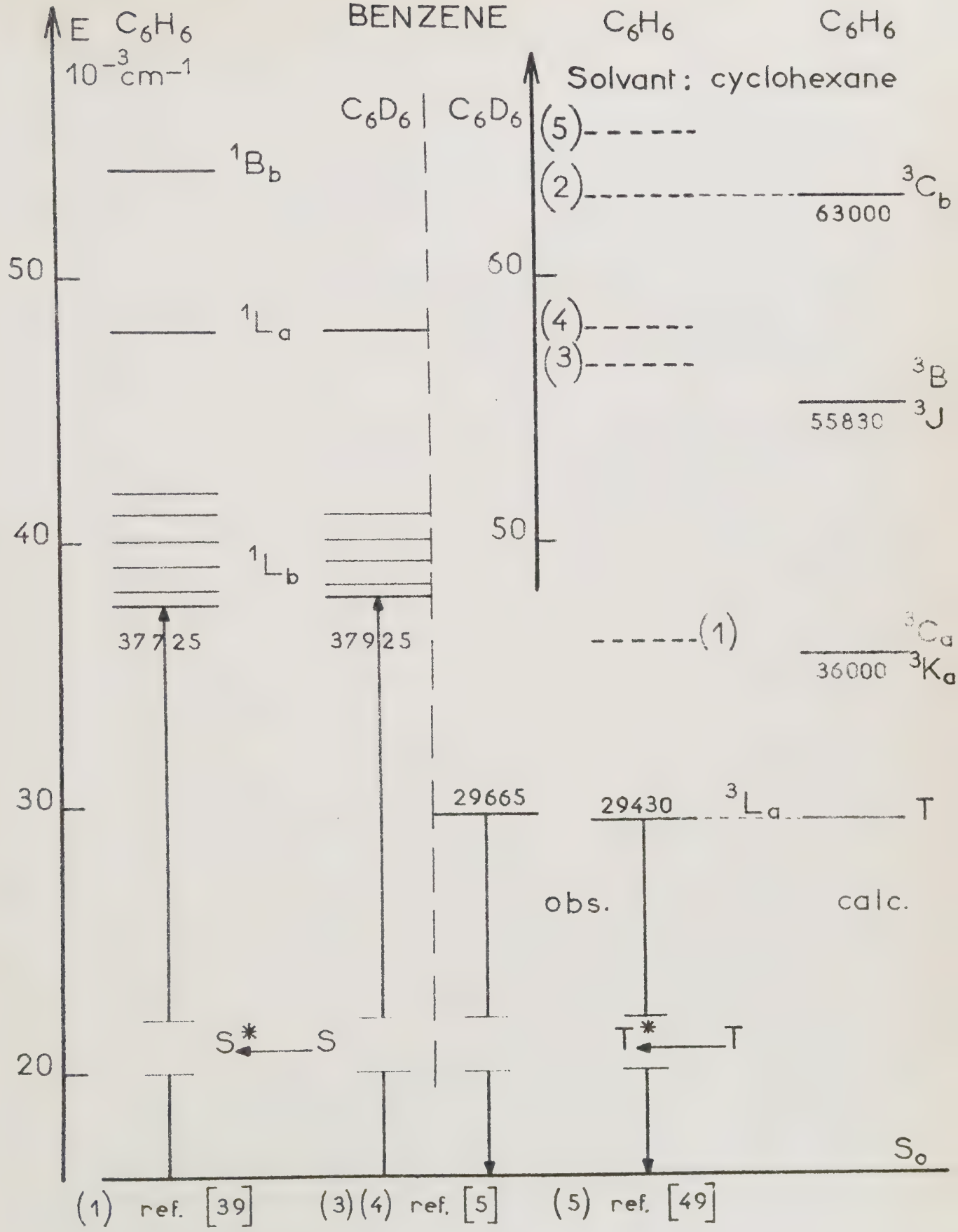
Aucun des nombreux expérimentateurs, PORTER et WINDSOR, Mc CLURE et HANST, CRAIG et ROSS, MEYER, et nous-mêmes, qui ont étudié le benzène n'ont observé des bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$. COLSON et BERNSTEIN en 1965 I39I n'ont observé aucune bande $T^* \leftarrow T$ entre 2500 et 7000 Å quoique ayant opéré dans des conditions extrêmement favorables : dans une matrice d'argon à la température de 4,2 °K le benzène hexadentérié a une durée de vie dans l'état triplet égale à 30 secondes. Tout récemment, en utilisant des flashs d'énergie 1 kilojoule et en opérant sur des solutions à 10^{-4} m/l vitreuses et rigidifiées à 77°K PORTER et GODFREY I49I ont enfin mis en évidence une bande $T^* \leftarrow T$ faible et très large entre 3400 et 2500 Å. Sur le schéma énergétique IV-1, nous avons reporté en pointillés (5) la position du maximum de leur mesure.

D'après PARISER I31I le niveau $^3E^-_{2g}$ est à 8,36 ev au-dessus du niveau fondamental ; dans ces conditions on devrait observer pour la transition $T^* \leftarrow T$ permise $^3E^-_{2g} \leftarrow {}^3B^+_{1u}$ (notation de Pariser) un nombre d'ondes égal à 36.000 cm^{-1} ce qui placerait la bande correspondante en 2700 Å.

CRAIG et ROSS ont essayé par une méthode indirecte, d'obtenir l'énergie du niveau triplet excité, $^3E^-_{2g}$. Ils ont étudié, mais sans résultat, l'absorption $T^* \leftarrow T$ de la pyridine qui est isoélectronique du benzène.

Nous avons également étudié l'absorption $T^* \leftarrow T$ d'une molécule isoélectronique du benzène mais nous avons choisi la pyrimidine pour la raison qui suit.

En collaboration avec P. LOUSTAUNEAU et A. ROUSSET I40I nous avons montré d'après la structure vibrationnelle des phosphorescences $T \rightarrow S$, que sur les trois diazines isoélectroniques du benzène :


BENZENE
E C_6H_6
$10^{-3}cm^{-1}$
C_6H_6
C_6H_6
Solvant : cyclohexane
C_6D_6
C_6D_6
^1B_b
^1L_a
^1L_b
50
40
30
20
60
50
(5)
(2)
(4)
(3)
(1)
^3C_b
63000
^3B
^3J
55830
^3C_a
^3K_a
36000
37725
37925
29665
29430
^3L_a
T
obs.
calc.
S*
S
T*
T
S_o
(1) ref. [39]
(3)(4) ref. [5]
(5) ref. [49]

SCHEMA IV.1

la pyrazine, la pyrimidine, et la pyridazine c'est seulement dans la pyrimidine que le niveau triplet le plus bas était de nature π,π^* (il en est de même pour la quinoxaline et la phénazine).

P. LOUSTAUNEAU I41I I42I a confirmé cette attribution par des mesures de polarisation de l'émission $T \longrightarrow S$. Comme certainement le niveau T le plus bas du benzène est de nature π, π^*, il est donc logique de rapprocher les bandes $T^* \longleftarrow T$ du benzène de celles de la pyrimidine.

Avec des solutions étendues de pyrimidine dans le cyclohexane à 77°K, on peut porter 50 % de molécules dans l'état triplet. Nous avons observé sur ces solutions irradiées, une bande très large entre 2700 et 3400 Å. Par analogie on peut penser que la bande hypothétique $T^* \longleftarrow T$ du benzène est située dans cette région. Ces résultats publiés en 1965 I50I se trouvent donc confirmés par la mesure de PORTER et GOPFRE Y. I49I. Sur le schéma IV-1 nous avons indiqué par un trait en pointillé [2] la position du maximum correspondant à l'absorption $T^* \longleftarrow T$ de la pyrimidine.

A l'appui de cette conclusion, nous avons vérifié que les bandes $T^* \longleftarrow T$ observées pour la quinoxaline et la phénazine sont situées dans la même région spectrale que celles du naphtalène et de l'anthracène en solution dans les mêmes solvants à 77°K.

A cette valeur du maximum de la bande, 33.000 cm^{-1} $\pm$ 500 correspondrait le niveau triplet excité situé en 63.000 cm^{-1} soit 7,85 e v. Cette valeur est encadrée par le résultat théorique de WOZNICKI et ses collaborateurs I43I (7,2 ev) et celui de PARISER (8,36 ev.).

Par analogie avec les résultats relatifs à la pyrimidine on peut expliquer l'origine des fortes bandes $T^* \longleftarrow T$ trouvées par PORTER et WINDSOR I5I à 3200 Å (31250 cm^{-1}) de la benzaldehyde, à 3390 Å (29500 cm^{-1}) de la benzophénone et à 3100 Å (31250 cm^{-1}) de l'acide benzoïque comme résultant de transition π, π^* du noyau benzénique

($^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$). Les niveaux correspondants sont indiqués sur le schéma par des traits en pointillé (3) et (4).

Triplet excité inférieur ^3C_a ou ^3K_a

Dans le cas du benzène les niveaux C et K sont confondus car K = 2n = 2 = C.

A partir de l'énergie du niveau ^3C_b, déduite de l'énergie de la forte transition g ⟶ h, nous calculons pour la transition e ⟶ f, que nous notons $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$, une différence d'énergie de 6600 cm^{-1}. Notre niveau ^3C_a correspondrait au niveau triplet $^3E^+_{2g}$ de PARISER; la valeur de l'énergie calculée par cet auteur nous paraît élevée.

Il ne faut pas confondre le niveau ^3C_a avec celui que COLSON et BERNSTEIN [39] ont mis en évidence récemment par absorption $T \longleftarrow S$ en 36.560 cm^{-1} et qu'ils attribuent avec justesse au niveau $^3E^+_{1u}$. Nous l'avons représenté en (1) sur le schéma énergétique IV-1.

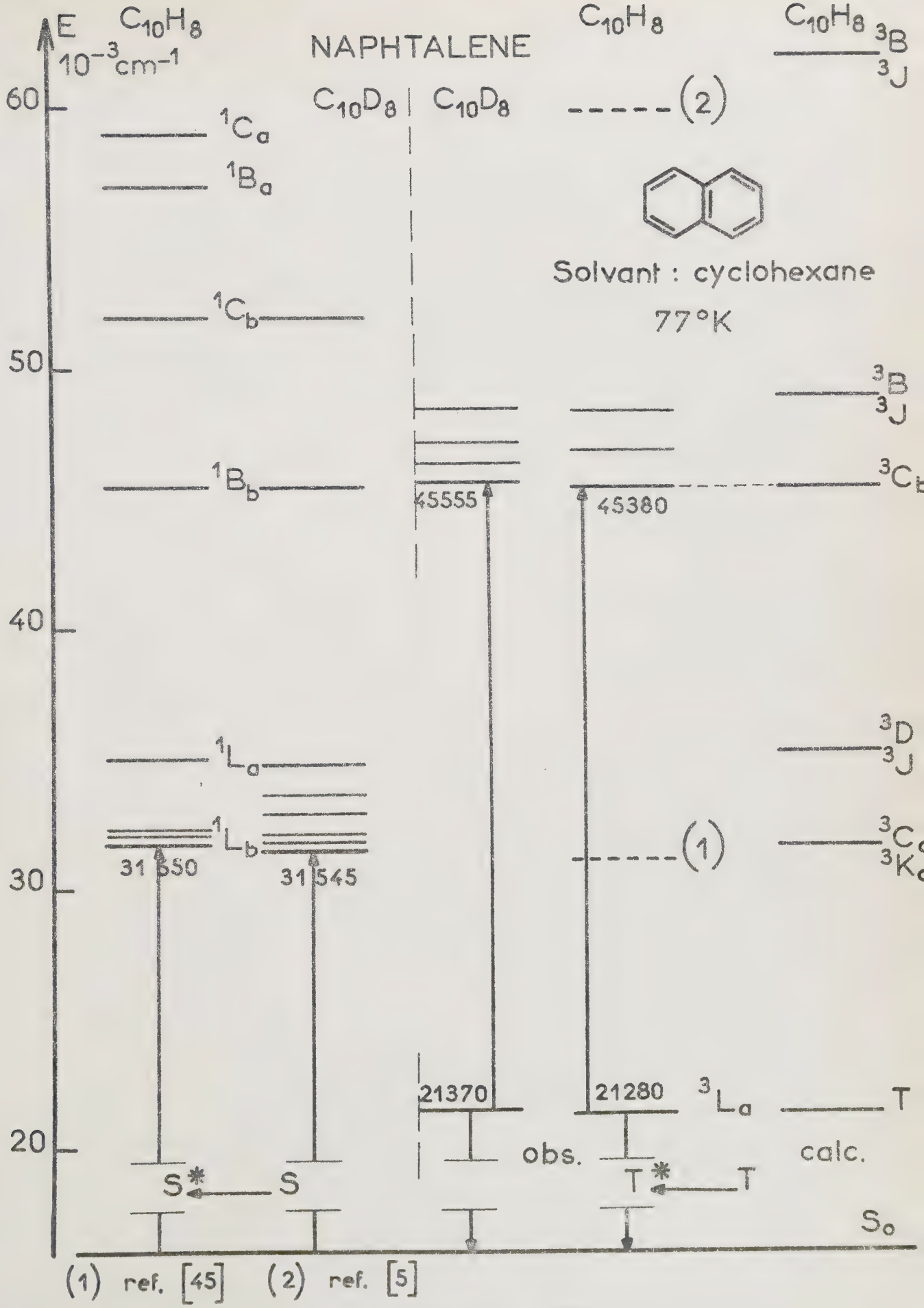
NAPHTALENE

1) Transitions $\Delta_q = 1$.

a) niveau ^3C_b

Dans le système de bandes que nous observons en 24.100 cm^{-1}, nous retrouvons comme d'autres auteurs la vibration de déformation du squelette (1350 cm^{-1}) et quoique nous ayons en définitive observé de plus nombreuses fréquences de vibration (220, 370, 690 et 1200 cm^{-1}) que nos prédécesseurs nous ne pouvons en tirer le type de symétrie de l'état triplet excité. Au contraire, dans ce cas la classification à laquelle nous a conduit le modèle de l'électron libre va nous permettre de conclure.

En attribuant la très forte bande trouvée en 24.100 cm^{-1} à la transition g ⟶ h, soit $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$, nous plaçons le niveau ^3C_b en 45.380 cm^{-1} (5,67 ev).


E 10^{-3} cm^{-1}
60
50
40
30
20
NAPHTALENE
$C_{10}H_8$
$C_{10}D_8$
$C_{10}D_8$
$C_{10}H_8$
$C_{10}H_8$
^3B_J
(2)
^1C_a
^1B_a
^1C_b
^1B_b
^1L_a
^1L_b
Solvant : cyclohexane
77°K
^3B_J
^3C_b
45555
45380
^3D_J
^3C_c
^3K_a
(1)
31 650
31 545
21370
21280
^3L_a
T
obs.
calc.
S*
S
T*
T
S_o
(1) ref. [45] (2) ref. [5]

SCHEMA IV . 2

Une des premières conséquences de cette notation est que le moment de la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ doit être parallèle au grand axe de la molécule.

Nous avons essayé de vérifier cette conclusion en étudiant des dérivés substitués du naphtalène. On sait, en effet, qu'aux deux premières bandes $S^* \longleftarrow S$ du naphtalène, ^1L_b et ^1L_a, correspondent des moments de transition respectivement orientés suivant le grand axe et le petit axe de la molécule, et qu'un substituant en 2 (ou β) augmente l'intensité de la bande ^1L_b. Nous avons vérifié cet effet avec des solutions cristallisées à 77°K de 1 et 2 chloronaphtalène (Schéma IV-3) et de 1 et 2 Bromo naphtalènes (schéma IV-4). La bande ^1L_b est plus intense et plus structurée avec les dérivés β qu'avec les dérivés α.

En absorption $T^* \longleftarrow T$, on constate d'une part que les maxima des bandes $T^* \longleftarrow T$ étaient déplacés vers le rouge par rapport au naphtalène. On retrouve la même observation dans les travaux d'HOFFMAN et PORTER I44I. D'autre part, on vérifie que l'intensité est beaucoup plus forte et la structure vibrationnelle plus nette quand on passe des dérivés α aux dérivés β. Ces résultats suggèrent que le moment de la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ doit être dirigé suivant le grand axe de la molécule.

Si l'on se reporte aux calculs de PARISER, constate que la transition la plus intense est $^3B^-_{1g} \longleftarrow {}^3B^+_{2u}$ avec un moment de transition parallèle au grand axe, le niveau $^3B^-_{1g}$ étant situé à 47.200 cm^{-1}. On doit donc identifier, pour les polyacènes linéaires, notre niveau ^3C_b à celui $^3B^-_{1g}$ de PARISER.

b) Niveaux ^3C_a et ^3K_a

La fréquence de cette transition $g \longrightarrow h$ étant fixée nous avons calculé les fréquences des autres transitions $T^* \longleftarrow T$ et fixé la position des niveaux T^* excités.

La valeur moyenne des niveaux triplets excités les plus bas est ainsi 3,90 ev. Elle doit correspondre aux états $^3A^+_{1g}$ (4,43 ev) et $^3B^+_{1g}$ (3,42 ev) de PARISER. La moyenne arithmétique de ces deux énergies est bien 3,96 ev. Ceci permet de préciser que le niveau le plus bas indiqué sur nos schémas représente la moyenne du niveau supérieur ^3C_a et du niveau inférieur ^3K_a. Ainsi, le calcul de la transition e $\longrightarrow$ f conduit à la valeur moyenne des énergies des transitions $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$ et $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$. Le moment de transition est parallèle au petit axe pour la première transition et au grand axe pour la seconde.

Ici encore, on ne peut confondre le niveau $^3B^+_{2u}$ trouvé en 30.814 cm^{-1} par HANSON et ROBINSON I45I par absorption $T \longleftarrow S$, sur un cristal de naphtalène de 4 cm de long, avec les niveaux que l'on doit obtenir à partir des transitions permises mais faibles $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$ et $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$.

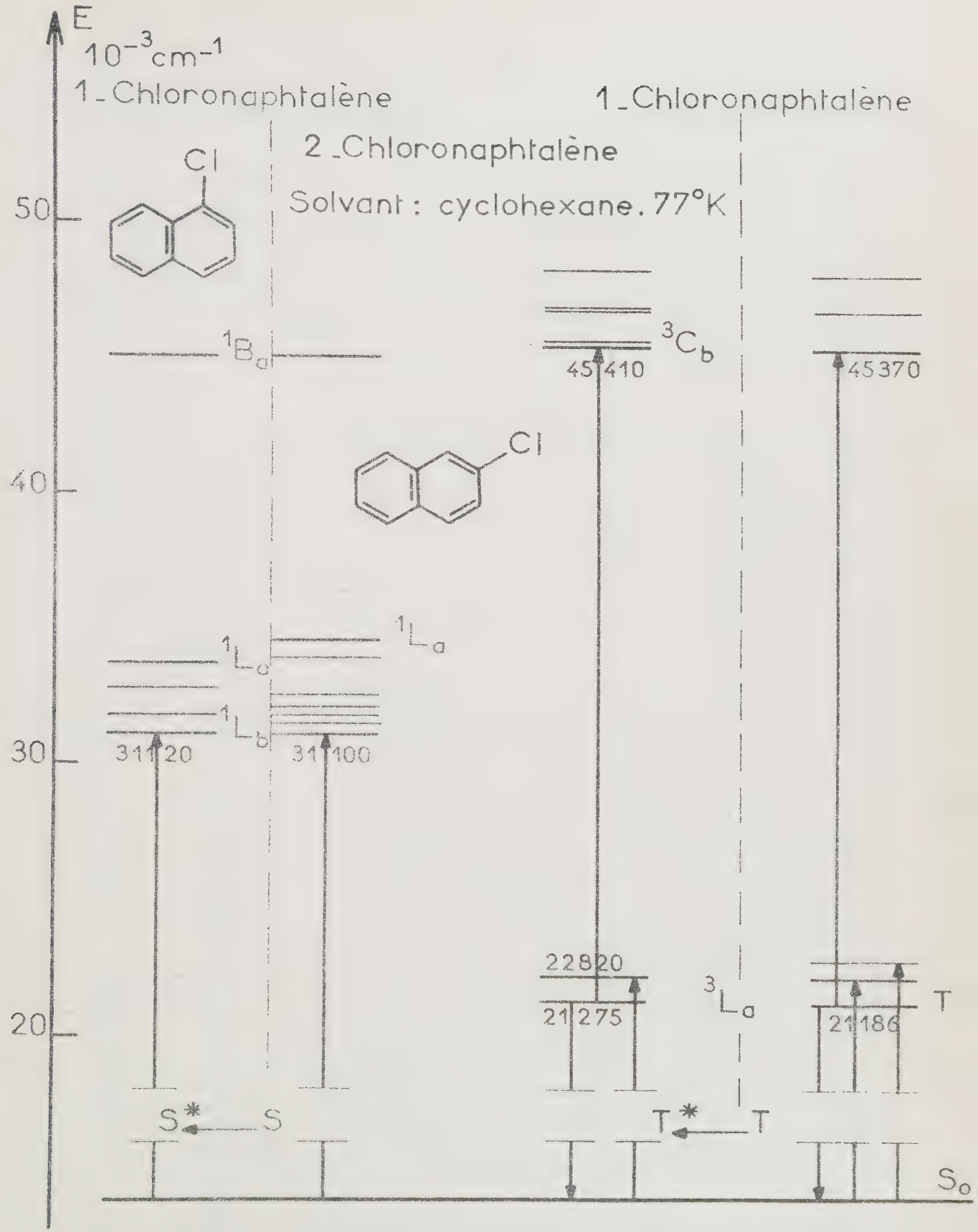
2) <u>transitions $\Delta_q = 2$</u>

A ce type de transition, (interdite lorsque la molécule possède un centre de symétrie) se rattache la transition d $\longrightarrow$ f (^3D ou $^3J \longleftarrow {}^3L_a$) d'énergie 13750 cm^{-1}. Ici les niveaux D et J sont confondus. Le niveau triplet ^3D serait à 4,38 ev. au-dessus de S.

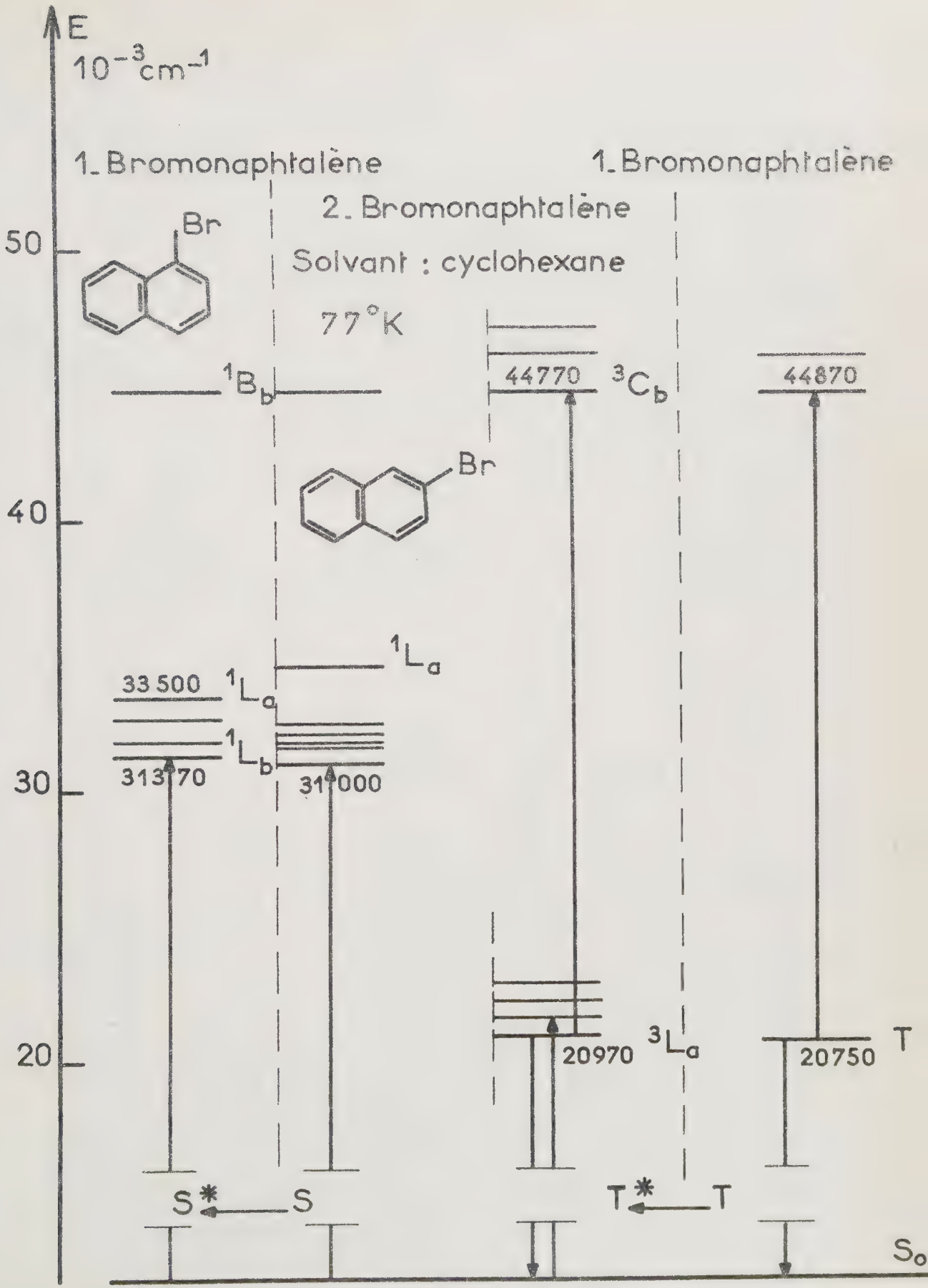
Les deux autres niveaux, ^3B ou ^3J (schéma IV-2) proviennent de configurations qui n'existent pas à l'état singulet excité. Les transitions $T^* \longleftarrow T$ correspondantes (41.000 et 27.500 cm^{-1}) doivent donc être faibles et c'est à l'une de ces transitions que pourrait être attribuée la faible bande, trouvée par PORTER en 38500 cm^{-1}.

3) <u>Transitions $\Delta_q = 3$</u>

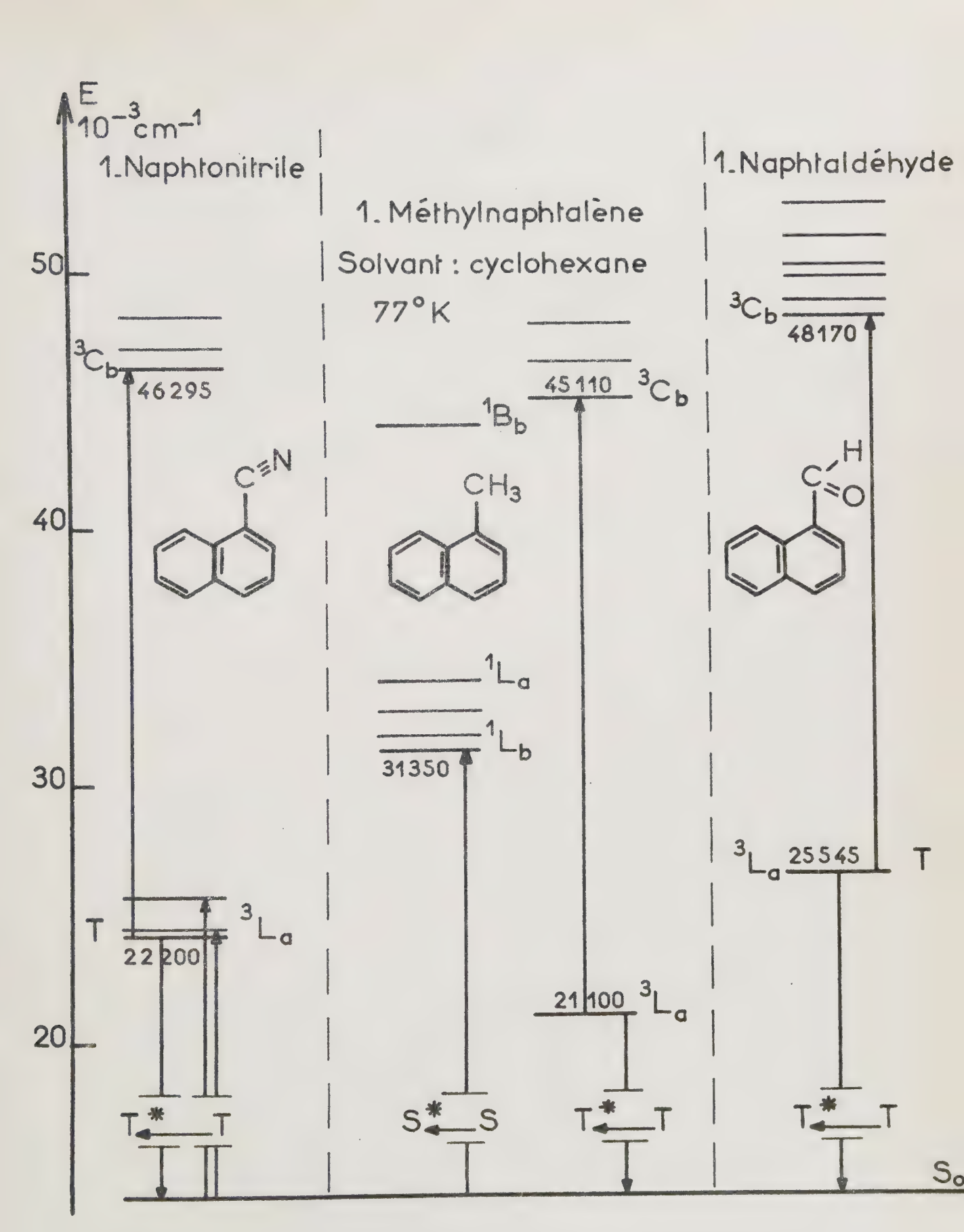
Ces transitions conduisent à des bandes dans l'ultraviolet lointain et nous n'avons pas calculé les fréquences des bandes correspondantes.


E
10^{-3} cm^{-1}
1-Chloronaphtalène
1_Chloronaphtalène
2_Chloronaphtalène
Solvant : cyclohexane. 77°K
Cl
Cl
50
40
30
20
^1B_a
^3C_b
45410
45370
^1L_a
^1L_a
^1L_b
31120
31100
22820
21275
^3L_a
21186
T
S* S
T* T
S_o

SCHEMA IV_3


E
10⁻³cm⁻¹
1-Bromonaphtalène
2-Bromonaphtalène
1-Bromonaphtalène
Solvant : cyclohexane
77°K
Br
Br
50
40
30
20
¹Bb
¹La
33 500
¹La
¹Lb
31370
31000
44770
³Cb
44870
20970
³La
20750
T
S*
S
T*
T
So

SCHEMA IV.4


E
10^{-3} cm^{-1}
1.Naphtonitrile
1. Méthylnaphtalène
Solvant : cyclohexane
77°K
1.Naphtaldéhyde
50
40
30
20
^3C_b
46295
^1B_b
45110
^3C_b
^3C_b
48170
C≡N
CH3
C=O
H
^1L_a
^1L_b
31350
T
^3L_a
22200
21100
^3L_a
^3L_a
25545
T
T* T
S* S
T* T
T* T
S_o

SCHEMA IV . 5

4) Remarques sur d'autres transitions possibles

PARISER a calculé deux transitions permises $^3A_{1g}^- \quad ^3B_{2u}^+$ en 5,71 et 7,35 ev, elles devraient interférer avec la forte bande $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$. Or nos calculs ne conduisent à aucune autre transition permise dans la région des 5 à 7 ev. Les mesures d'EL SAYED et PAVLOPOULOS (10) sur la polarisation des bandes d'absorption $T^* \longleftarrow T$ ont confirmé que toutes les bandes de cette région appartiennent à la même transition électronique.

ANTHRACENE

1) Transitions $\Delta_q = 1$ et $\Delta_q = 3$

A la transition $g \longrightarrow h$ ($^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$) nous faisons correspondre la bande $T^* \longleftarrow T$ de plus forte intensité dont nous avons trouvé le maximum en 23725 cm^{-1} (pour $C_{14}D_{10}$ en solution dans l'heptane).

Dans cette hypothèse notre théorie montre que la bande correspondant à la transition $e \longrightarrow f$ ($\Delta_q = 3$) doit se trouver au même endroit que la bande $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ (tableau IV-15). Le tableau IV-14 montre que la transition $c \longrightarrow f$ conduit aux états triplet ^3E et ^3I qui sont confondus lorsque le niveau f a un nombre quantique orbital égal à 3, ce qui est le cas ici.

La transition $^3E \longleftarrow {}^3L_a$ est permise ($\Delta_q = 3$) mais comme on part d'un niveau c pour atteindre un niveau insuffisamment occupé (transition de lacune) on doit s'attendre à une intensité beaucoup plus faible que pour la transition $g \longrightarrow h$. Si l'on se reporte aux travaux de PARISER nous pouvons établir le parallèle ci-dessous (v. Tableau IV-16)

Il faut donc identifier le niveau $^3A_{1g}^-$ de PARISER avec notre niveau ^3E qui ne peut être que ^3E_b, le moment de la transition $^3E_b \longleftarrow {}^3L_a$ étant parallèle au petit axe de la molécule.

Comme dans l'anthracène, les niveaux ^3C_b et ^3E_b

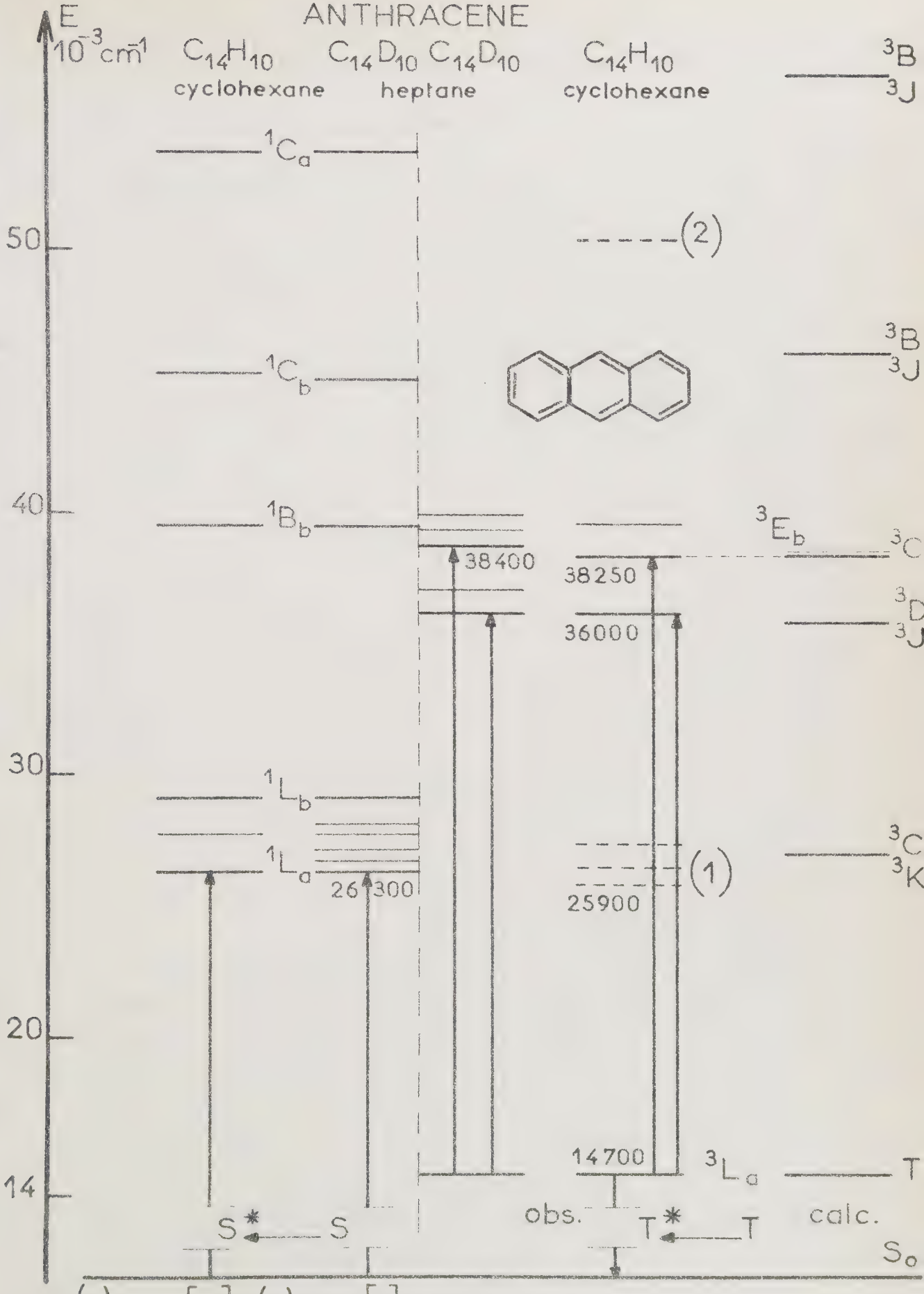
coïncident : il en résulte que les intensités relatives des deux premières bandes vibrationnelles de la transition de plus forte intensité, doivent être différentes de celles (1,0 et 0,6) qu'on observe dans le cas de la transition électronique pure $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$. Effectivement on trouve 1,0 (bande en 23725 cm^{-1} pour $C_{14}D_{10}$ dans l'heptane) et 0,4 (25.125 cm^{-1}). Dans cette hypothèse on explique également les anomalies de polarisation (HOCHSTRASSER et LOWER I12I de ces deux bandes puisque dans la plus intense se superposent des transitions dont les moments ont des directions différentes.

TABLEAU IV-16

	Notation de l'état triplet	Energie	force de la transition correspondante
PARISER	$^3B^-_{1g}$	4,94 ev.	0,54
NOUCHI	^3C_b	4,8 ev.	très forte
PARISER	$^3A^-_{1g}$	4,97 ev.	0,17
NOUCHI	^3E	4,8 ev.	beaucoup plus faible que g ⟶ h

2) Transition de lacune $\Delta_q = 1$ (e ⟶ f)

A cette transition permise, mais de faible intensité correspondent les niveaux ^3C_a et ^3K_a. La position moyenne de ces deux niveaux, donnée par le calcul, est en 27.000 cm^{-1} 3,37 ev) (schéma IV-6). Au niveau ^3C_a et ^3K_a correspondent respectivement les niveaux $^3A^+_{1g}$ (3,98 ev) et $^3B^+_{1g}$ (2,84 ev) de PARISER. On vérifie encore que notre valeur calculée coïncide avec la moyenne des valeurs de PARISER. Dans cette région nous avons trouvé une légère absorption, mais récemment (1966) KELLOG I46I a trouvé de très faibles bandes bien structurées et que nous avons représentées en (1) sur le schéma IV-6.


ANTHRACENE
E
10⁻³ cm⁻¹
C14H10
cyclohexane
C14D10
heptane
C14D10
C14H10
cyclohexane
3B
3J
1Ca
(2)
50
3B
3J
1Cb
40
1Bb
3Eb
3C
38400
38250
3D
3J
36000
30
1Lb
1La
3C
3K
26300
(1)
25900
20
14700
3La
T
14
S*
S
obs.
T*
T
calc.
So
(1) ref. [46] (2) ref. [5]

SCHEMA IV.6

3) Transitions $\Delta_q = 2$.

a) C'est la transition d $\longrightarrow$ f (^{3}Dou ^{3}J $\longleftarrow$ ^3L_a) que nous avons attribuéàla faible bande observée en 21.400 cm^{-1}.

b) Les transitions f $\longrightarrow$ h et e $\longrightarrow$ g sont évidemment interdites et aux niveaux supérieurs il ne correspond pas d'états singulets. Nous n'avons pas retrouvé la faible bande en 35.000 cm^{-1} observée par PORTER et WINDSOR [5] et que nous avons reportée en pointillé (2) sur le schéma. Notre théorie prévoit des bandes interdites de fréquences voisines de 42.000 et 32.000 cm^{-1}.

NAPHTACENE

1) Transitions $\Delta_q = 1$.

a) A la transition g $\longrightarrow$ h ($^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$) nous faisons correspondre la bande forte observée en 21.000 cm^{-1}. Il en résulte que le niveau ^3C_b est situé à 32.000 cm^{-1} (4,0 ev) au-dessus du niveau fondamental; chez PARISER, l'état $^3B^-_{1g}$ se trouve à 4,2 ev.

b) Par rapport au niveau fondamental, le résultat de notre calcul place la moyenne des niveaux ^3C_a et ^3K_a en 23.400 cm^{-1} (2,88 ev) soit la moyenne arithmétique des énergies des niveaux $^3A^+_{1g}$ (3,76 ev) et $^3B^+_{1g}$ (1,87 ev) de PARISER.

Nous pouvons également interpréter lesrésultats expérimentaux, plus complets de PORTER et WINDSOR[5] obtenus sur des solutions dans des huiles de paraffine à la température ordinaire ; c'est à la transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$ qu'il faut attribuer la faible bande qu'ils ont observée en 21.000 cm^{-1}, tandis que leur bande en 21740 cm^{-1} représente la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$.

2) Transitions $\Delta_q = 2$

Pour la transition d $\longrightarrow$ f (^{3}D ou ^{3}J $\longleftarrow$ ^3L_a) correspond une bande calculée en 30.560 cm^{-1}. Le niveau ^{3}D ou ^{3}J serait alors en 41.000 cm^{-1} environ (5,1 ev).

PENTACENE

1) Transition $\Delta_q = 1$

a) La forte bande en 20.000 cm^{-1} correspond à la transition $g \longrightarrow h$ ($^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$). Le niveau ^3C_b est alors en 3,5 ev. alors que PARISER place le niveau $^3B_{1g}^-$ à 3,67 ev.

b) Notre calcul attribue à la moyenne des niveaux ^3C_a et ^3K_a l'énergie 2,65 ev, il correspond bien à la moyenne arithmétique soit 2,68 ev. des états $^3A_{1g}^+$ (3,69 ev) et $^3D_{1g}^+$ (1,67 ev) de PARISER.

La bande de faible intensité mesurée par PORTER et WINDSOR en 26.000 cm^{-1} et, reportée sur notre schéma, doit être attribuée à la transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$. Enfin, la faible bande de PORTER et WINDSOR en 525 m μ (19000 cm^{-1}) appartient à la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ dont le maximum est en 20.400 cm^{-1}.

2) Transition $\Delta_q = 2$

Aucun auteur n'a mesuré de bandes $T^* \longleftarrow T$ dans le domaine des transitions correspondant à $\Delta_q = 2$.

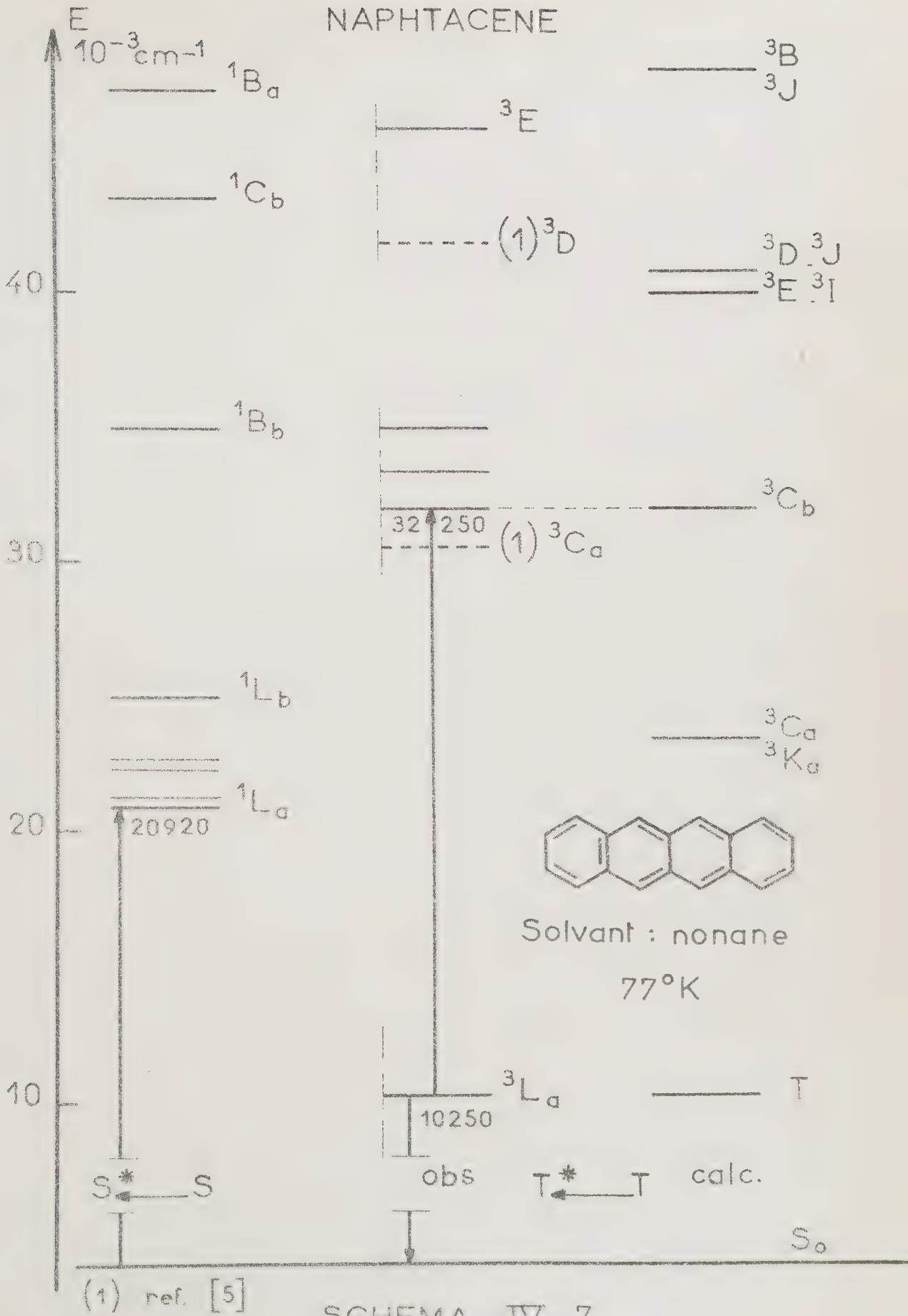
3) Transition $\Delta_q = 3$

Notre calcul situe le niveau ^3E-^3I à 5,1 ev. Dans cette région spectrale, PORTER et WINDSOR (5) ont observé une bande forte en 32.800 cm^{-1}, ce qui situe le niveau triplet correspondant en 5,0 ev.

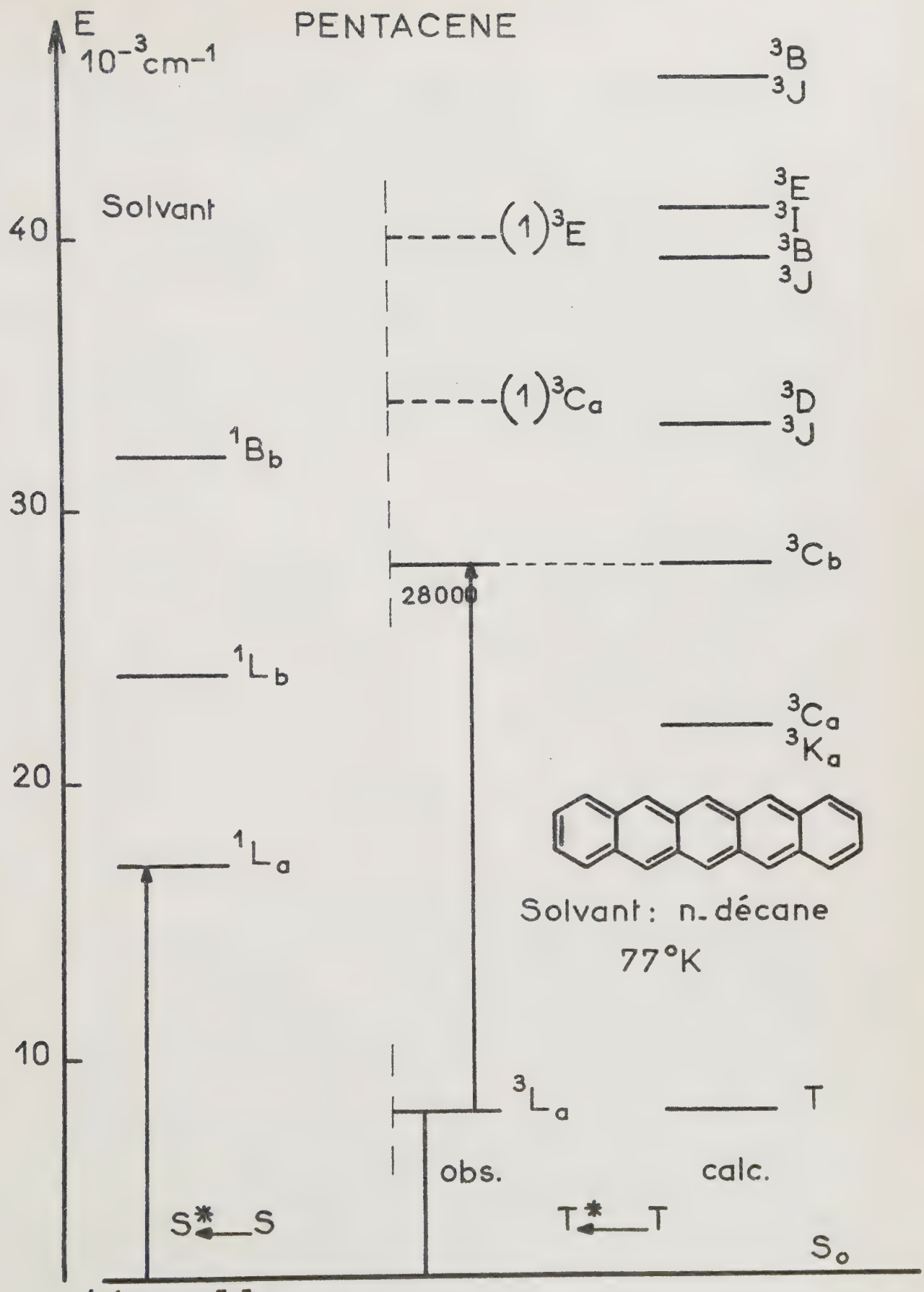
PHENANTHRENE

1) Transitions $\Delta_q = 1$ et $\Delta_q = 3$

a) Comme dans le cas de l'anthracène, le calcul nous montre que les niveaux ^3C_b et ^3E_b sont confondus. En reprenant le raisonnement déjà fait dans le cas de l'anthracène, on expliquerait ainsi les intensités relatives 1,0 et 0,4 des bandes en 20.160 cm^{-1} et


NAPHTACENE
E
10⁻³cm⁻¹
40
30
20
10
¹Ba
¹Cb
¹Bb
¹Lb
¹La
20920
³E
(1)³D
32250
(1)³Ca
³Cb
³Ca
³Ka
³B
³J
³D ³J
³E ³I
³La
10250
T
S* S
T* T
obs
calc.
So
Solvant : nonane
77°K
(1) ref. [5]

SCHEMA IV.7


PENTACENE
E
10⁻³ cm⁻¹
40
30
20
10
Solvant
^3B_3J
^3E_3I
^3B_3J
^3D_3J
^3C_b
^3C_a
^3K_a
$(1)^3E$
$(1)^3C_a$
^1B_b
^1L_b
^1L_a
28000
^3L_a
T
obs.
calc.
S* ← S
T* ← T
S_o
Solvant : n-décane
77°K
(1) ref. [5]

SCHEMA IV.8

21510 cm^{-1} (pour $C_{14}D_{10}$ dans l'heptane) et les résultats des mesures de polarisation d'EL SAYED et PAVLOPOULOS.

b) Transition de lacune $\Delta_q = 1$

La valeur moyenne des niveaux ^3C_a et ^3K_a que nous calculons est 11.200 cm^{-1} au-dessus de l'état ^3L_a.

Dans cette région nous trouvons trois bandes en 12.000 13.800 et 15.300 cm^{-1} ; étant donnéela différence d'énergie entre les deux premières bandes, nous plaçons le niveau ^3C_a en 13.800 cm^{-1} au-dessus du niveau ^3L_a. La bande en 12.000 cm^{-1} appartenant au système $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$ dont le début se situerait vers 9.000 cm^{-1} environ.

2) Transitions $\Delta_q = 2$.

Cette transition n'est interdite que si la molécule possède un centre de symétrie. Cependant, pour le phénanthrène comme pour les acènes, nous n'observons aucune bande impliquant une transition $\Delta_q = 2$. Mais comme d'après notre calcul, le niveau ^3D (ou ^3J) se situe juste en-dessous du niveau ^3C_b, la bande de faible intensité qui correspond à $\Delta_q = 2$ est masquée par l'extrémité de la forte bande en 20160 cm^{-1}.

CHRYSENE

1) Transition $\Delta_q = 1$

En attribuant à la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ la forte bande trouvée en 17240 cm^{-1}, nous trouvons la position moyenne des niveaux ^3C_a et ^3K_a, en 31000 cm^{-1}. On peut supposer que la faible bande observée en 13.700 cm^{-1} n'est qu'une des composante de la transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$. Dans ces conditions, la transition $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$ doit être recherchée vers 10.000 cm^{-1}.

2) Transition $\Delta_q = 2$

Le calcul donne 19.000 cm^{-1} comme valeur de la transition $^3D \longleftarrow {}^3L_a$ qui interfererait avec la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$. Ainsi, la bande observée en 18690 cm^{-1} appartiendrait aux deux systèmes.

3) Transition $\Delta_q = 3$.

A la transition permise ^3E ou $^3I \longleftarrow {}^3L_a$ d'énergie calculée 24000 cm^{-1}, nous faisons correspondre la bande observée en 25.000 cm^{-1}. Le moment de transition de cette bande, doit être dirigé suivant le petit axe de la molécule.

EL SAYED et PAVLOPOULOS ont mesuré la polarisation des bandes $T^* \longleftarrow T$ du chrysène, en l'excitant par la forte bande $S^* \longleftarrow S$, ^1L_a I10I. De leur résultat, il ressort que les bandes qu'ils trouvent à 5830 Å (17.100 cm^{-1}) et 5405 Å (18.500 cm^{-1}) appartiennent à une même transition électronique, tandis que la bande située à 4060 Å (24.630 cm^{-1}) appartiendrait à une transition électronique différente. Nos résultats, ou les deux premières bandes correspondent à $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ et la troisième à $^3E_b \longleftarrow {}^3L_a$ confirment leur attribution.

1-2- BENZANTHRACENE

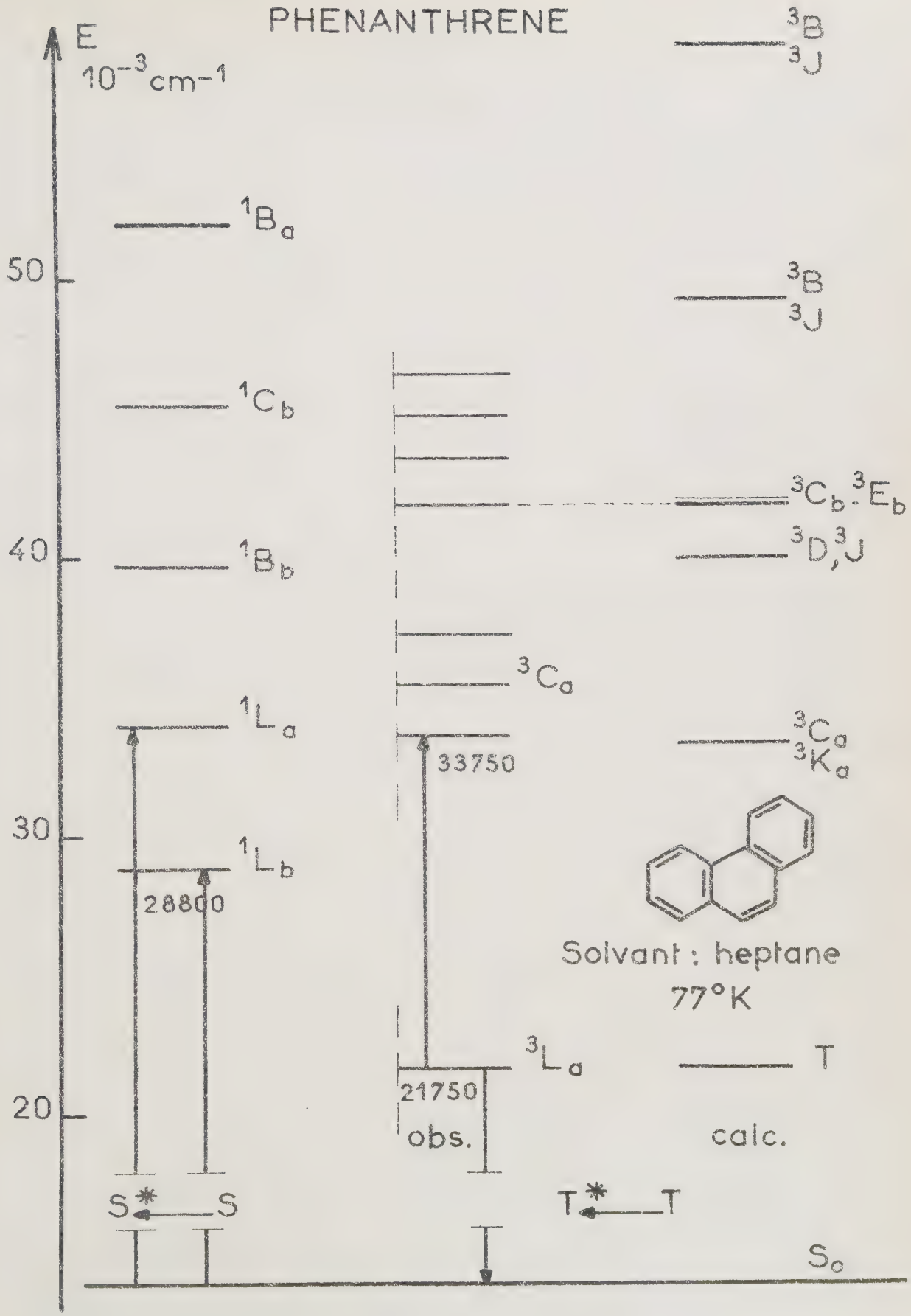
1) Transition $\Delta_q = 1$.

En identifiant la forte bande en 20450 cm^{-1} avec la transition $g \longrightarrow h$ ($^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$) on place le niveau ^3C_b en 4,62 ev. et le moment de la transition doit être parallèle au grand axe de la molécule.

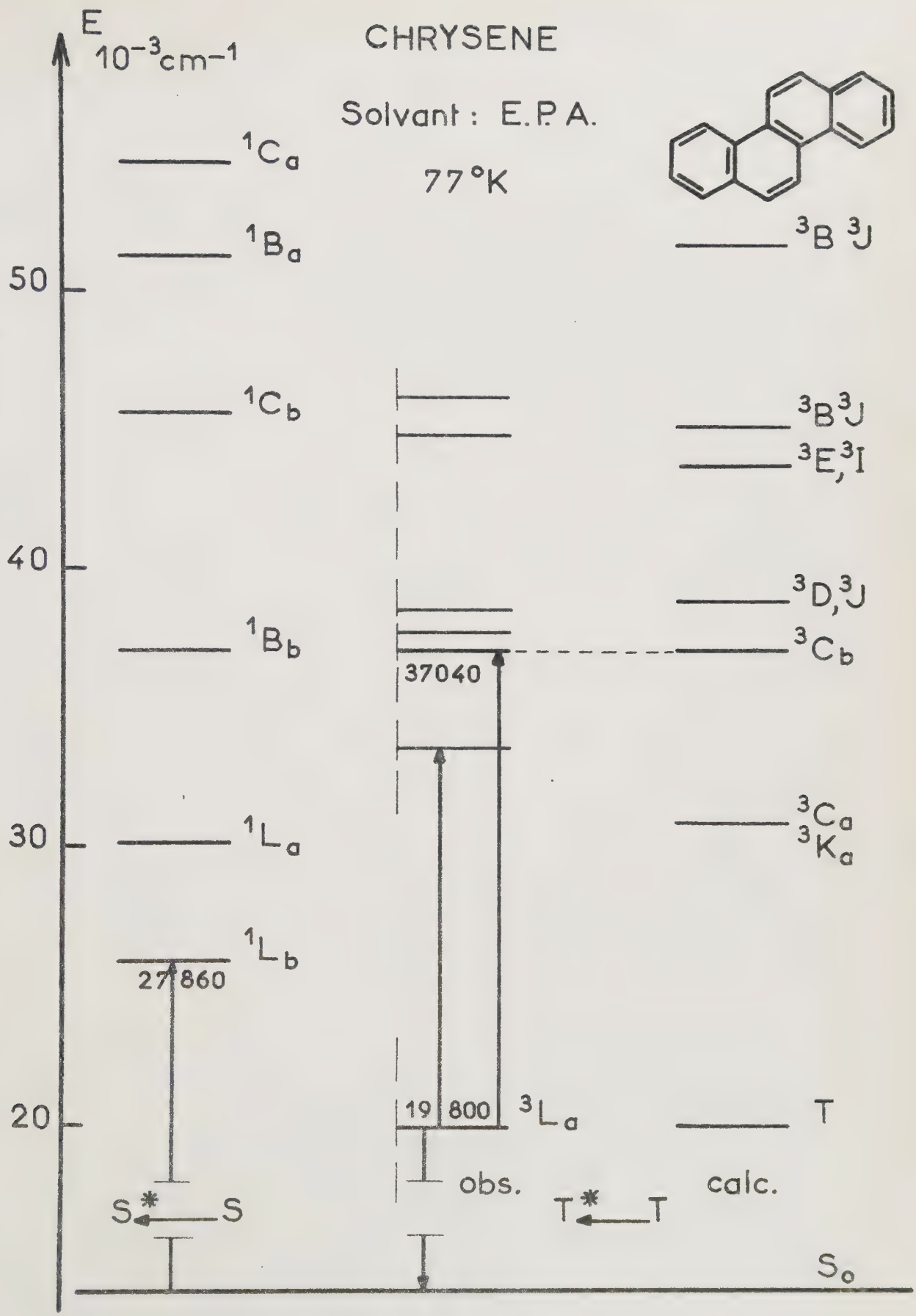
On déduit de nos calculs, que le niveau moyen ^3C_a et ^3K_a est à 13.100 cm^{-1} au-dessus de ^3L_a. Effectivement nous trouvons un système de faible intensité vers 14.100 cm^{-1} et que nous attribuons à la transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$. La transition $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$ doit se trouver dans le proche infra-rouge.

2) Transition $\Delta_q = 2$.

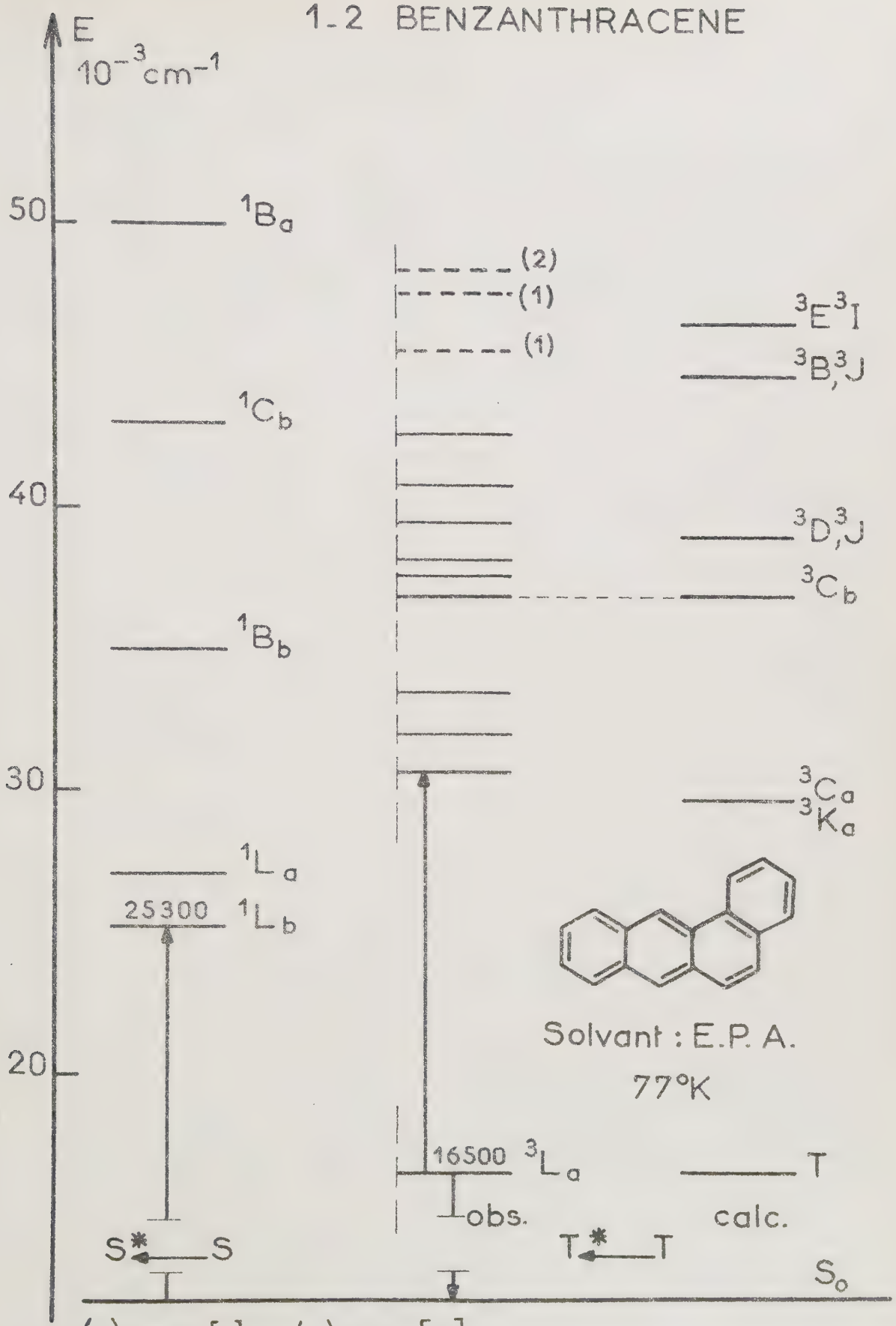
On n'observe aucune bande $T^* \longleftarrow T$ relative à $\Delta_q = 2$ qui nous amènerait sur les niveaux ^3D, ^3B ou ^3N. Cependant, le niveau ^3D-^3J étant situé légèrement au-dessus du niveau ^3C_b, les bandes correspondant à la transition $^3D \longleftarrow {}^3L_a$, seraient noyées dans le système des


PHENANTHRENE
E
10⁻³cm⁻¹
50
40
30
20
¹Bₐ
¹C_b
¹B_b
¹Lₐ
¹L_b
28800
S*
S
³B
³J
³B
³J
³C_b.³E_b
³D,³J
³Cₐ
33750
³Lₐ
21750
obs.
³Cₐ
³Kₐ
T
calc.
T*
T
S₀
Solvant : heptane
77°K

SCHEMA IV . 9


E
10⁻³cm⁻¹
CHRYSENE
Solvant : E.P.A.
77°K
50
40
30
20
¹Ca
¹Ba
¹Cb
¹Bb
¹La
¹Lb
27860
S*
S
³B ³J
³B³J
³E,³I
³D,³J
³Cb
37040
³Ca
³Ka
19800
³La
obs.
T*
T
calc.
T
So

SCHEMA IV.10



(1) ref. [5] (2) ref. [26]

SCHEMA IV.11

bandes de la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$.

3) Transition $\Delta_q = 3$.

Les bandes correspondant à la transition ^3E-$^3I \longleftarrow {}^3L_a$ que nous calculons en 28,100 cm^{-1} n'apparaissent pas sur nos clichés, cependant PORTER et WINDSOR et tout récemment LABHART observent une série de bandes dans cette région. On doit les attribuer à la transition électronique permise $^3E \longleftarrow {}^3L_a$.

TRIPHENYLENE

1) Transition $\Delta_q = 1$.

Nous identifions la bande en 23150 cm^{-1} très intense et très structurée avec la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$.

L'énergie moyenne des niveaux ^3C_a et ^3K_a se place en 38,000 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental. Les bandes que nous observons, permettent de placer les niveaux triplets excités correspondants en 37,120 et 38,540 cm^{-1}. Ces bandes doivent être attribuées à la transition $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$ ou $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$.

2) Transition $\Delta_q = 2$.

Les transitions ^3B, ou $^3J \longleftarrow {}^3L_a$ n'ont pas été observées. L'énergie moyenne des niveaux ^3D-^3J qu'on atteint par la transition $^3D \longleftarrow {}^3L_a$ est située à 48,600 cm^{-1}. C'est à cette transition que nous attribuons les bandes fines observées en 26250 et 27620 cm^{-1}.

3) Transition $\Delta_q = 3$.

Nous pensons que le massif que nous observons en 27100 et 28200 cm^{-1} doit être attribué à la transition $^3E \longleftarrow {}^3L_a$ qui d'après nos calculs correspond à une variation d'énergie de 30000 cm^{-1}.

FLUORENE - DIPHENYLE

On peut étendre ce système de classification, au fluorène et au biphényle (ou diphényle), composés qui ne possèdent que 12 électrons π ; on peut jusqu'à un certain point assimiler la répartition des électrons à celle du phénanthrène ou de l'anthracène (le niveau f ne possédant que deux électrons).

A l'état triplet on aura un électron sur la couche "f" et un autre sur la couche "g" de sorte qu'aux transitions $g \longrightarrow h$ et $f \longrightarrow i$ doivent correspondre des bandes $T^* \longleftarrow T$ de forte intensité.

La transition $f \longrightarrow i$ étant située dans l'ultra-violet lointain, nous ne nous en occuperons pas ici.

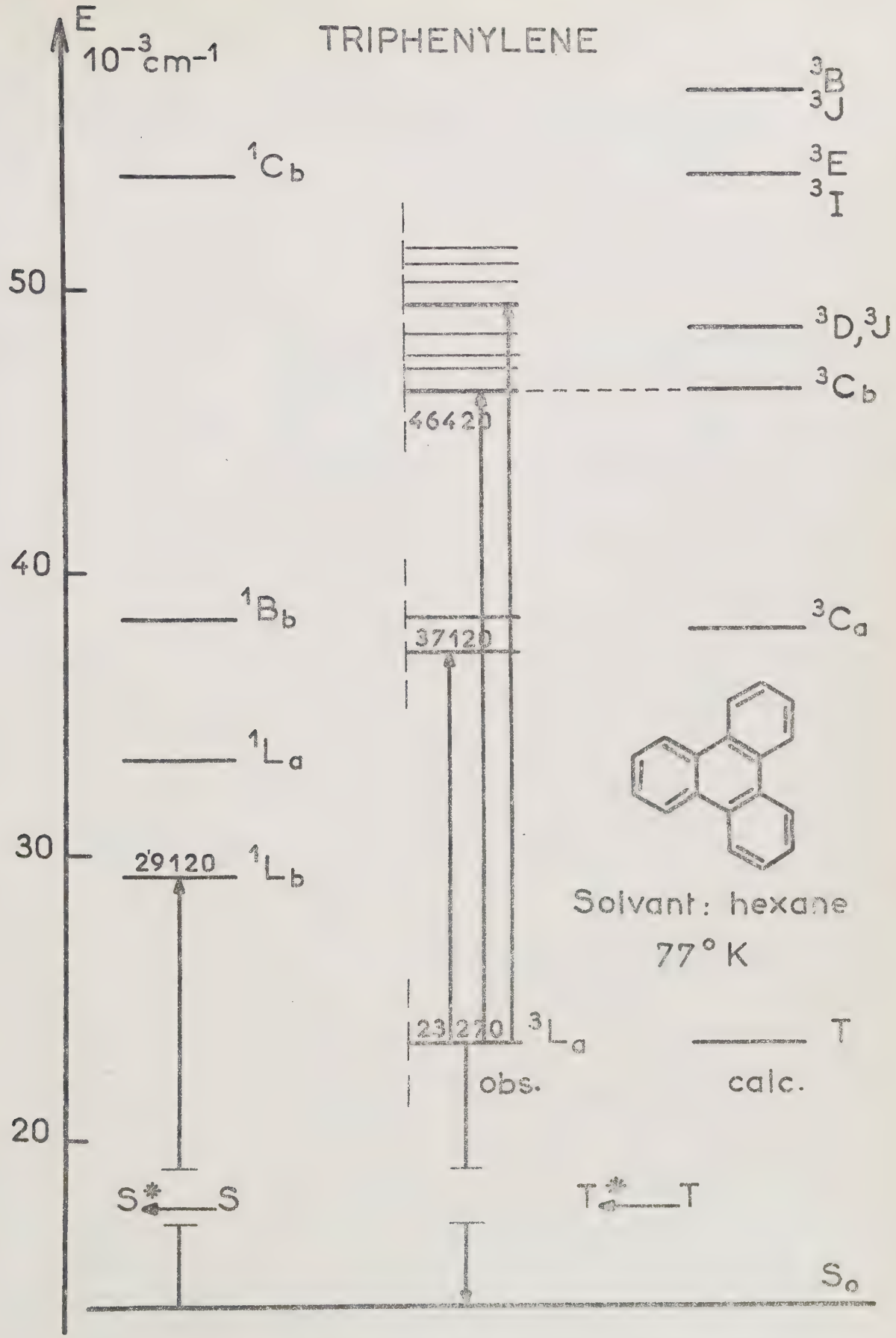
Par contre c'est à la transition $g \longrightarrow h$ ($^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$) que nous attribuons la très forte bande trouvée par nous mêmes et les autres auteurs [2] [5]. (en 27.100 cm^{-1} pour le diphényle et en 25.770 cm^{-1} pour le fluorène).

Mais, comme nous avons assimilé ces composés au phénanthrène, du point de vue théorique, ces fortes transitions observées doivent être attribuées également à la transition $c \longrightarrow f$ ($^3E_b \longleftarrow {}^3L_a$) qui est de plus faible intensité que la transition $g \longrightarrow h$ et dont le moment de transition est dirigé suivant l'axe court de la molécule.

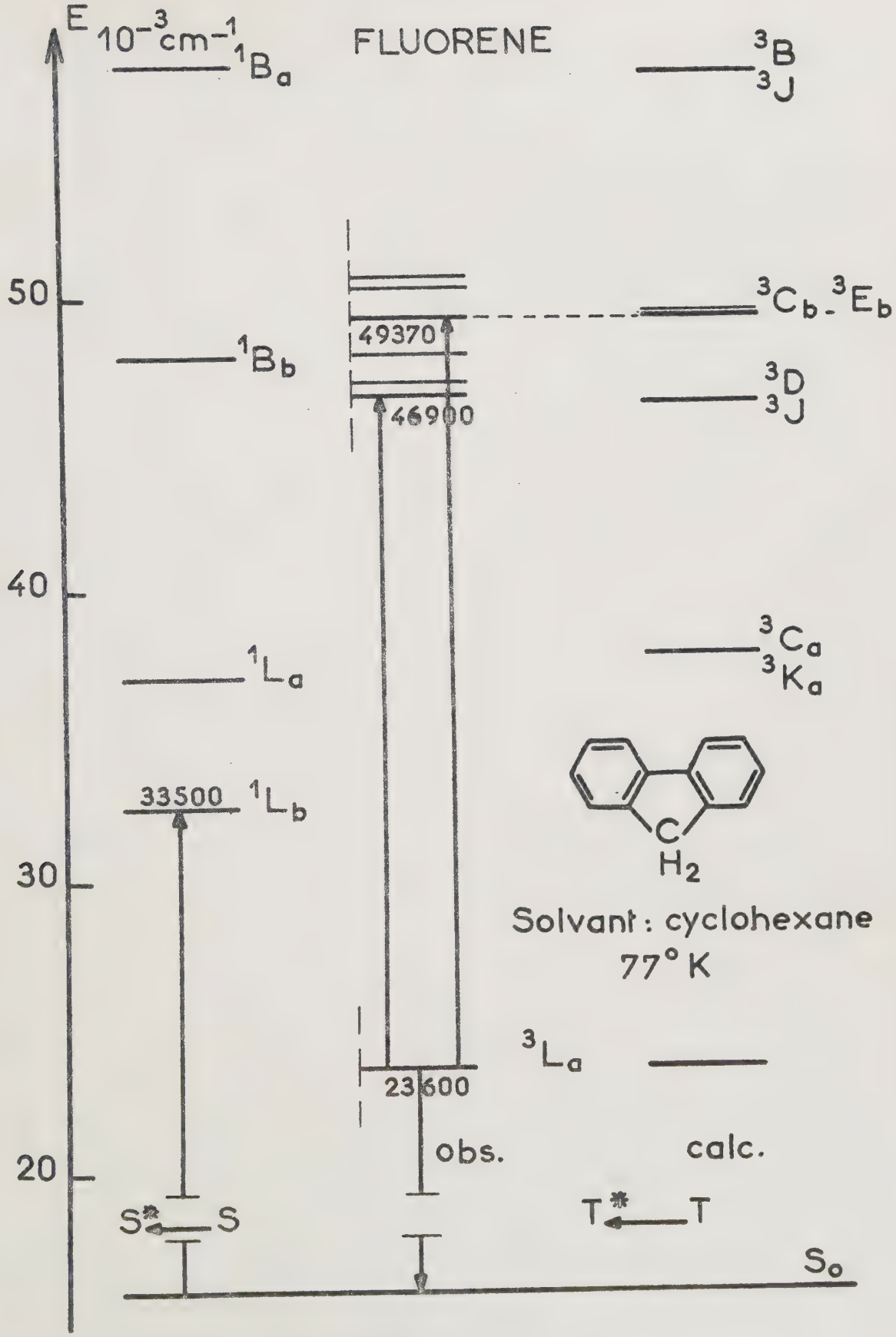
A partir de la transition $g \longrightarrow h$ nous calculons les énergies des autres niveaux.

La position moyenne des niveaux ^3K_a et ^3C_a se trouve respectivement en 37.000 cm^{-1} et 38.000 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental pour le bi phényle et le fluorène.

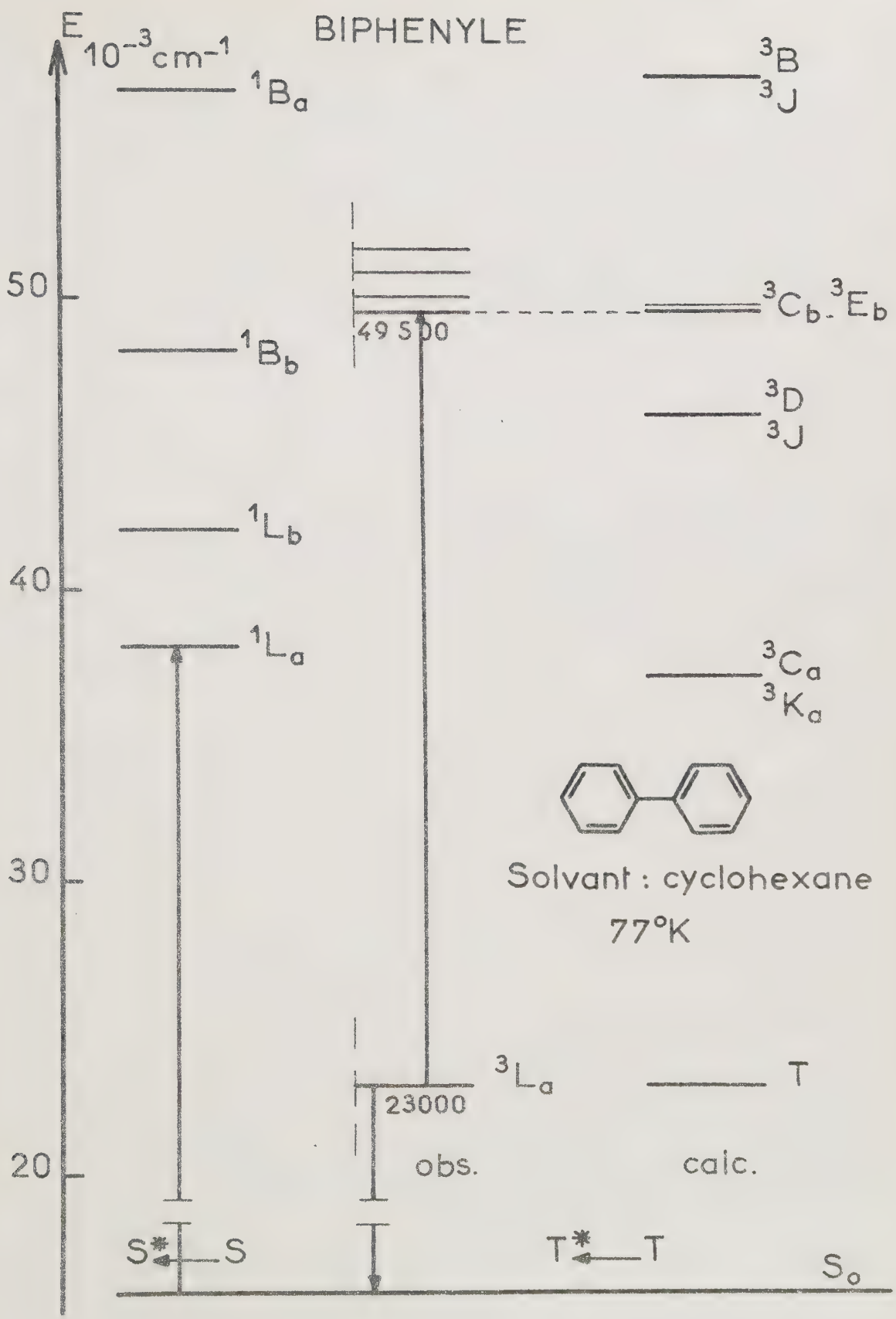
Dans le cas du fluorène PORTER et WINDSOR trouvent une bande dont le niveau se situe en 42.500 cm^{-1} environ et que nous attribuons à la transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$. Dans ces conditions il doit


TRIPHENYLENE
E
10⁻³ cm⁻¹
50
40
30
20
¹Cb
¹Bb
¹La
29120
¹Lb
S* S
³B
³J
³E
³I
³D,³J
³Cb
46420
³Ca
37120
23270
³La
obs.
T
calc.
T* T
So
Solvant : hexane
77° K

SCHEMA IV.12


E 10^{-3} cm^{-1}
FLUORENE
^1B_a
^3B
^3J
50
^3C_b - ^3E_b
49370
^1B_b
^3D
^3J
46900
40
^3C_a
^3K_a
^1L_a
33500
^1L_b
C
H_2
Solvant : cyclohexane
77° K
30
^3L_a
23600
obs.
calc.
20
S* S
T* T
S_o

SCHEMA IV - 14


BIPHENYLE
E
10⁻³ cm⁻¹
50
40
30
20
¹Ba
¹Bb
¹Lb
¹La
³B
³J
³Cb. ³Eb
49 500
³D
³J
³Ca
³Ka
Solvant : cyclohexane
77°K
³La
23000
obs.
T
calc.
S*
S
T*
T
So

SCHEMA IV . 13

exister un niveau ^3K_a en 33,500 cm^{-1}, ce qui donnerait lieu à une transition $T^* \leftarrow T$ faiblement permise en 10,000 cm^{-1}.

En ce qui concerne la transition $d \rightarrow f$ ($\Delta_q = 2$) qui amène la molécule sur le niveau ^3D ou ^3J on ne peut espérer la déceler dans un composé ayant un centre de symétrie comme le biphényle, mais dans le fluorène cette transition se traduit par une série de bandes finement structurées et de faible intensité.

IV- CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons repris l'étude de l'absorption $T^* \leftarrow T$ d'un certain nombre de molécules aromatiques dans le visible et le proche ultra-violet (6000 à 3000 Å). Nous l'avons étendue à d'autres molécules telles que les diazines et certains dérivés du naphtalène.

L'emploi de solvant cristallisé à 77°K, nous a permis d'affiner la structure des bandes observées dans la plupart des cas. En particulier, pour le naphtalène en solution dans le cyclohexane, nous avons pu mettre en évidence un déplacement des bandes $T^* \leftarrow T$ en fonction de la vitesse de refroidissement.

Nous avons également élargi le domaine spectral vers le rouge jusqu'à 8500 Å. Ceci nous a permis d'observer de nouvelles bandes pour quatre des composés étudiés.

Pour interpréter nos résultats, nous avons adapté aux transitions triplet-triplet le modèle de l'électron libre de PLATT en y introduisant une nouvelle hypothèse. A partir de notre nouveau modèle, nous avons élaboré une notation des états triplets et nous avons calculé avec une bonne approximation l'énergie moyenne des différentes transitions $T^* \leftarrow T$.

L'accord entre notre classification et celle prévue initialement par PLATT, ainsi que la concordance des résultats de nos calculs avec ceux, moins empiriques, d'autres auteurs justifient notre hypothèse.

En ce qui concerne les hydrocarbures catacondensés nous pouvons tirer les conclusions générales suivantes :

1) Les transitions triplet-triplet (^3L_b, ^3B_a, $^3B_b \longleftarrow {}^3L_a$) sont strictement interdites, car elles correspondraient à une variation du nombre quantique orbital q nulle ($\Delta_q = 0$).

Les niveaux ^3L_b, ^3B_a et ^3B_b ne peuvent être atteints que par absorption $T^* \longleftarrow S$.

2) Les transitions $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$ et $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$ qui correspondent à une transition de lacune $\Delta_q = 1$, sont permises mais de faible intensité.

Le moment de transition doit être dirigé suivant le grand axe de la molécule pour la transition $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$ et suivant le petit axe pour la transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$.

La transition $^3K_a \longleftarrow {}^3L_a$ doit se situer dans le proche infrarouge. Elle a été trouvée par KELLOG [46] pour l'anthracène et HILPERN [47] pour le biphénylène.

La transition $^3C_a \longleftarrow {}^3L_a$ doit se situer dans le rouge. Nous l'avons trouvée pour quatre composés (phénanthrène, chrysène, triphénylène 1-2 benzanthracène). On peut également citer le résultat de PORTER et WINDSOR [51] sur le naphtacène et ceux plus récents de HILPERN pour le biphénylène et de KELLOG pour l'anthracène.

3) A la transition permise $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$ correspond une forte bande et son moment est parallèle au grand axe de la molécule. Nous ne nous étendrons pas sur cette transition très étudiée car elle est située dans le domaine des radiations visibles.

4) La transition $^3E_b \longleftarrow {}^3L_a$ est également permise ($\Delta_q = 3$) mais son intensité est plus faible que celle de la transition $^3C_b \longleftarrow {}^3L_a$.

Son moment de transition est dirigé suivant le petit axe de la molécule. Cette transition coïncide avec $^3C_b \leftarrow {}^3L_a$ dans le cas de l'anthracène, du phénanthrène, du biphényle et du fluorène.

5) Les transitions qui amènent la molécule dans les états ^3B ou ^3J supérieurs sont également interdites, et n'ont pas été observées. En général, on remarquera qu'elles correspondent à un $\Delta_q = 2$ et que les niveaux triplets supérieurs atteints n'ont pas d'états singulets correspondants.

6) La transition $^3D, {}^3J \leftarrow {}^3L_a$ qui correspond à $\Delta_q = 2$ est également interdite dans les molécules possédant un centre de symétrie. Cependant dans l'anthracène on l'observe avec une très faible intensité. On l'obtient sous forme de raie fine et de faible intensité dans le cas du fluorène et du triphénylène. Dans le phénanthrène, chrysène et 1-2 benzanthracène, malgré l'absence de centre de symétrie on ne peut affirmer leur existence car les bandes correspondantes sont situées dans la région spectrale de la forte bande $^3C_b \leftarrow {}^3L_a$.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

(1) Mc CLURE D.S. - J. of. Chem. Phys. 19, 1951, 670

(2) CRAIG D.P.-ROSS I.G. - J. Chem. Soc. 1954, 1589

(3) PORTER G.-WINDSOR M.W.- J. of. Chem. Phys. 21 1953 836

(4) PORTER G. - WRIGHT F.J. - Trans. Farad. Soc. 51 1953, 1205

(5) PORTER G.-M.W. WINDSOR-Proc. Roy. Soc. A.245, 1958, 238

(6) Mc CLURE D.S.-HANST P.L.J. of. Chem. Phys. 23, 1955, 1772

(7) OSTER G. - Nature 196, 1962, 1089

(8) WINDSOR M.W.-MOORE R.S. - Spectrochimica Acta 18, 1962, 1364

(9) DAWSON W.R.-WINDSOR M.W.- Syp. of Molec Spectro. OHIO 1965

(10) EL SAYED M.A.-PAVLOPOULOS T.- J. of. Chem. Phys. 39, 1963, 834.

(11) ALBRECHT A. - J. Molec. Spectros 6, 1961, 63

(12) HOCHSTRASSER R.M. - LOWER S.K. J. of. Chem. Phys. 40, 1964, 1041

(13) CRAIG D.P.- FISCHER G. Proc. Chem. Soc. 1965, 176

(14) KELLER R.A. - HADLEY S.G.- J. of. Chem. Phys. 42, 1965, 2388

(15) CLAR .E.- Polycyclics hydrocarbons Académie Press 1964

(16) PLATT J.R.- Systématics of the électronic spectra of conjugated molécules . J. Wiley and Son 1964

(17) PLATT J.R. Free Electron theory of conjugated molécules

(18) LOPEZ DELGADO R.-LEACH S. - Vème Réunion Européenne de Spectroscopie Moléculaire Amsterdam 1961, 81

(19) MEYER Y. Thèse 3ème cycle Bordeaux 1960

(20) SPONER H.-SPANGLER J.D.- Spectrochimica Acta 17, 1961, 1298

(21) COURPRON C.- Thèse 3ème cycle Bordeaux 1962

(22) HALL G.G. - Proc. Roy Soc. A 213, 1952, 113

(23) BARILLOT M. Thèse 3ème cycle Bordeaux 1963

(24) LAVALETTE D. - MUEL B.- NOUCHI G.- comptes rendus 262B, 1966, 1203

(25) RUZIEWICZ Z.- Acta Phys. Polon. 28, 1965, 389

(26) LABHART H. Helvetica Chim. Acta 47, 1964, 2281

(27) LEVSHIN V.L. - MAMEDOV Kh.I.- Bull. Acad. Sc. U.R.S.S. 27, 1963, 607

(28) DUBARRY J.L. - Thèse 3ème cycle Bordeaux 1958

(29) HECKMAN R.C. J. of. Molec. Spectrosc. 2, 1958, 27

(30) TRUSOV V.V.-TEPLYAKOV P.A.- opt. and spectrosc. 16, 1964, 27

(31) PARISER R. - J. of. chem. Phys. 24, 1956, 250

(32) PEACOCK T.E.- WILKINSON P.T.- Proc. Phys. Soc. 83, 1964, 525

(33) KEARNS - J. of. Chem. Phys. 36, 1962, 1608

(34) PLATT J.R. - J. of. Chem. Phys. 17 , 1949, 484

(35) RUEDENBERG K.- SCHERR C.W.- J. of. chem. Phys. 21, 1953, 1565

(36) RUEDENBERG K. - J. of. Chem. Phys. 23, 1955, 401

(37) KLEVENS H.B.- PLATT J.R.- J. of. Chem. Phys. 17 , 1949, 470

(38) HAM N.S.- RUEDENBERG K.- J. Chem. Phys. 25, 1956, 13

(39) COLSON S.D.- BERNSTEIN E.R.- J. of. Chem. Phys. 43, 1965, 2661

(40) LOUSTAUNEAU P.-NOUCHI G.- ROUSSET A.- Comptes rendus 257, 1963, 1928

(41) LOUSTAUNEAU P. Thèse 3ème cycle Bordeaux 1965

(42) LOUSTAUNEAU P.- Comptes rendus 261-1965, 3763

(43) WOZNICNI W.-DOLEWSKI J.- JANKOWSKI K.- KARWOWSKI J.- KWIATKOWSKI S. - Bull. Acad. Sc. Pol .12, 1964, 655

(44) PORTER G.- HOFMANN M.Z.- A. 268, 1962, 46 Proc. Roy. Soc.

(45) HANSON D.M.- ROBINSON G.W. - J. of. Chem. Phys. 43, 1965, 4174

(46) KELLOG R.E.- J. of. Chem. Phys. 44, 1966, 411

(47) HILPERN J.W.- Trans. Farad Soc. 61, 1965, 605

(48) PORTER G.- WILKINSON F. - Proc. Roy. Soc. A. 264, 1961, 1

(49) PORTER G.- GODFREY T.S. - Trans. Farad. Soc. 62, 1966, 7

(50) LOUSTAUNEAU P. - NOUCHI G.F- Comptes rendus 261, 1965, 4693

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons étudié les absorptions de molécules dans leur état triplet le plus bas pour deux types de molécules : certains colorants et quelques hydrocarbures.

Grâce à trois montages distincts, nous avons pu effectuer ces mesures dans des domaines spectraux différents, dans les milieux vitreux et dans les solutions cristallisées à 77°K. Dans le domaine des radiations visibles nous avons affiné la structure des bandes d'absorption $T^* \leftarrow T$. Nous avons étendu au rouge et au proche infrarouge le domaine des recherches de ces bandes.

En ce qui concerne les colorants, l'extension aux niveaux triplets de la méthode du modèle métallique nous a permis d'une part d'interpréter l'ensemble de nos spectres et ceux d'autres auteurs et d'autre part de donner une classification des différents niveaux triplets.

Pour les molécules aromatiques, nous avons pu interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux (fréquences et polarisations) obtenus jusqu'ici, grâce à l'extension aux transitions triplet-triplet du modèle de PLATT.

Les méthodes de calcul qué nous avons introduites ici sont simples et rapides, mais il ne faut pas en attendre des résultats précis et complets sur les états excités d'une molécule déterminée qu'il s'agisse des colorants ou d'hydrocarbures. Par contre elles se sont révélées particulièrement efficaces lorsque nous les avons appliquées à un ensemble de molécules de types analogues. C'est à cette même conclusion que PLATT était arrivé lorsqu'il avait déduit de son modèle l'interprétation des spectres singulet-singulet.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE POMPAGE OPTIQUE

dans les vapeurs atomiques

Vu et Approuvé

Bordeaux le Juin 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux le Juin 1966

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN